

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08G 61/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/22027</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06422</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1999 (01.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 46 768.0 10. Oktober 1998 (10.10.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselsbergstrasse 10, D-65929 Frankfurt am Main (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, D-61479 Glashütten (DE). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: CONJUGATED POLYMERS CONTAINING 2,7 FLUORENYL UNITS WITH IMPROVED PROPERTIES</p> <p>(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND 2,7-FLUORENYLEINHEITEN MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to novel polymers and the use thereof as organic semiconductors and/or as electroluminescent material, in addition to electroluminescent devices containing said polymers.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Polymere und deren Verwendung als organischer Halbleiter und/oder als Elektrolumineszenzmaterial sowie Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend derartige Polymere.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-527554

(P2002-527554A)

(43) 公表日 平成14年8月27日 (2002.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	3 K 0 0 7
H 0 1 L 51/00		H 0 5 B 33/14	B 4 J 0 3 2
H 0 5 B 33/14		H 0 1 L 29/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2000-575927(P2000-575927)  
(86) (22) 出願日 平成11年9月1日(1999.9.1)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年4月4日(2001.4.4)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 6 4 2 2  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 2 0 2 7  
(87) 国際公開日 平成12年4月20日(2000.4.20)  
(31) 優先権主張番号 1 9 8 4 6 7 6 8 . 0  
(32) 優先日 平成10年10月10日(1998.10.10)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 セラニーズ・ヴェンチャーズ・ゲーエムベ  
ーハー  
C e l a n e s e V e n t u r e s G  
m b H  
ドイツ連邦共和国デー-65926, フランク  
フルト・アム・マイン  
(72) 発明者 シュプライツァー, フーベルト  
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク  
フルト・アム・マイン, インゼルスベルク  
シュトラッセ 10  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 7-フルオレニル単位を有し、改良された特性を有する共役ポリマー

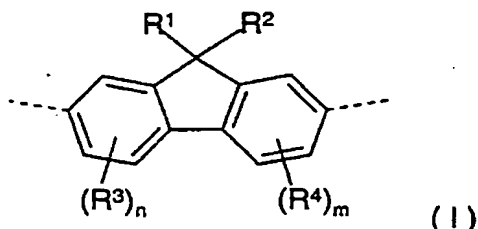
(57) 【要約】

本発明は、新規なポリマー、有機半導体及び／又は電界  
発光材料としてのそれらの使用、及びこのタイプのポリ  
マーを含む電界発光デバイスを説明する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下式(1)

## 【化1】



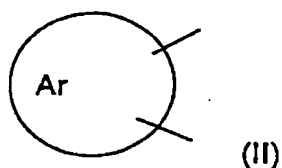
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同じか又は異なっていて、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリール、F、Cl又はCNであり、その場合、上記アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接 $CH_2$ 基をO、S、 $C=O$ 、 $COO$ 、 $N-R^5$ 又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の置換基 $R^3$ によって置換することができ、

$R^3$ 及び $R^4$ は、同じか又は異なっていて、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリール、F、Cl、CN、 $SO_3R^5$ 又は $NR^5R^6$ であり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接 $CH_2$ 基をO、S、 $C=O$ 、 $COO$ 、 $N-R^5$ 又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基 $R^3$ によって置換することができ、

$R^5$ 及び $R^6$ は、同じか又は異なっていて、H、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリールであり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接 $CH_2$ 基をO、S、 $C=O$ 、 $COO$ 、 $N-R^5$ 又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基 $R^3$ によって置換することができ、及び

m及びnは、それぞれ整数0, 1, 2又は3である)で表される構造単位の他に、下式(II)

【化2】



(式中、Arは、5～20個の炭素原子を有する単環又多環の芳香族共役システムであり、1個以上の炭素原子を窒素、酸素又は硫黄によって置換することができ、その結合点は、主ポリマー鎖に対して180°に等しくない角度で形成されるように選択する)で表される構造単位も含む共役ポリマー。

【請求項2】 R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、双方とも等しく、且つ水素又は塩素ではない請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、互いに異なっていて、且つ水素ではない請求項1記載のポリマー。

【請求項4】 m及びnが、整数0又は1である請求項1記載のポリマー。

【請求項5】 主ポリマー鎖に対する角度が、120°未満である請求項1記載のポリマー。

【請求項6】 主ポリマー鎖に対する角度が、90°未満である請求項5記載のポリマー。

【請求項7】 本発明にしたがうポリマーが、式(II)で表される構造単位をランダムに、周期的に、交互に、又はブロックで、少なくとも1モル%含む請求項1～6の一つに記載のポリマー。

【請求項8】 本発明にしたがうポリマーが、式(I)及び(II)で表される反復単位を10～10000含む請求項1～7の一つに記載のポリマー。

【請求項9】 有機半導体及び/又は電界発光材料として請求項1～8の一つに記載のポリマーの使用。

【請求項10】 請求項1～8の一つに記載のポリマーを含む電界発光デ

バイス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

主としてディスプレイ素子の領域、ディスプレイ・スクリーン技術及び照明技術における多くの用途のための大面積ソリッドステート光源に関する相当な工業的需要が存在する。現在、これらの光源に関する要求条件は、現存の技術では完全に満たすことはできない。

**【0002】**

従来のディスプレイ素子及び照明に代わるものとして、例えば白熱電球、放電灯、及び非自発光式液晶ディスプレイ素子、電界発光（EL）材料及びデバイス、例えば発光ダイオード（LED）が、既に相当長い間用いられてきた。

**【0003】**

無機電界発光材料及びデバイスの他に、低分子量有機電界発光材料及びデバイスも約30年間公知であった（例えばUS-A-3, 172, 862を参照されたい）が、前記デバイスは適用範囲が大きく限定された。

**【0004】**

WO 90/13148及びEP-A-0 443 861には、発光層（半導体層）として共役ポリマーのフィルムを含む電界発光デバイスが記載されている。当該デバイスは、例えば大面積で柔軟なディスプレイを簡便に且つ安価に製造することができるというような多くの利点を提供する。液晶ディスプレイとは対照的に、電界発光ディスプレイは、自発光式であるので、背後に追加の光源を必要としない。

**【0005】**

WO 90/13148にしたがう典型的な装置は、少なくとも1種類の共役ポリマーを含む薄くて高密度のポリマーフィルム（半導体層）の形態の発光層から成る。第一接触層は第一表面と接触し、第二接触層は当該半導体層の更にもう一つの面と接触している。半導体層のポリマーフィルムは、2つの接触層の間に電界を印加するときに、電荷キャリアが半導体層の中に導入され、第一接触層はもう一方の層と比較して正となり、半導体層が電磁線を放出するように、十分に低濃度の外因性（intrinsic）電荷キャリアを有する。当該デバイスで用い

られるポリマーは共役している。「共役ポリマー」という用語は、主鎖に沿って非局在化された電子系を有するポリマーを意味している。非局在化電子系によってポリマー半導体特性が付与され、当該電子系は、高い移動度を有する正及び／又は負の電荷キャリアーを輸送することができる。

#### 【0006】

WO 90/13148に記載されているEL素子で使用するために、非常に多くの異なるポリマーが既に提案されてきた。ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)の誘導体は特に適していると考えられる。そのようなポリマーは例えばWO 98/27136に記載されている。これらのポリマーは、緑色から赤色のスペクトル領域における電界発光に特に適している。青色から青緑色のスペクトル領域においては、今までに提案されたポリマーは、主として、ポリ-p-フェニレン(PPP)又はポリフルオレン(PF)をベースとするポリマーである。それに対応するポリマーは、例えばEP-A-0 707 020、WO 97/05184及びWO 97/33323に記載されている。これらのポリマーは既に良好なEL特性を示しているが、開発はまだ殆ど完了していない。而して、青色から青緑色のスペクトル領域におけるポリマーは、しばしば形態不安定性も示す。例えば、多くのポリフルオレンは液晶性挙動又はそれと関連した挙動を示し、その結果として薄いフィルムと領域形成とが得られるが、均質な発光領域の製造には適さない。また、これらのポリマーは、凝集する傾向があり、それにより、望ましくない様式で電界発光が超波長領域へとシフトし、EL素子の寿命に悪影響を及ぼす。

#### 【0007】

而して、本発明の目的は、青色及び青緑色のスペクトル領域における発光に適し、それと同時に改良された形態学的挙動を有するポリマーを提供することであった。

#### 【0008】

驚くべきことに、2, 7-フルオレニル単位を主に含む他の点では典型的な線状共役ポリマーの中に特定のモノマーを組み込むと、非常に良好な応用特性(application properties)(発光色、発光の量子収量、EL用途のための適合性

)を失わずに、形態学的特性が有意に向上することが発見された。同様な提案は、M. Kreyenschmidt らによるMacromolecules 1998, 31, 1099に記載されており、そこでは、モノマーを組み込むことによってポリフルオレンの形態安定性を増大させる試みが成された。しかしながら、良好な結果（形態学に関する）は、共役を妨げるモノマーに関してのみ認められた。しかしながら、これらの妨害は、当該ポリマーを、電子用途において、例えばELデバイスのために用いるとき、一般的な問題（例えば、電荷キャリアの低い移動度）を引き起こす。

#### 【0009】

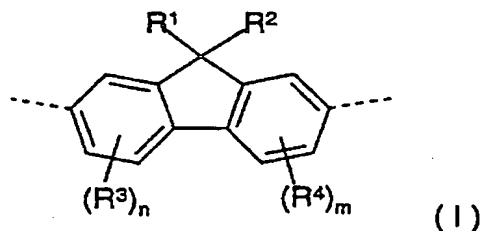
本発明にしたがうポリマーは、ランダムに又は規則的に共重合されたモノマー単位を含み、当該モノマー単位は、第一に、ポリマー全体の電子共役を可能にし、第二に、ポリマーを、その主鎖において捻転させる。本発明の目的のために、「主鎖に沿ったキンク」という用語は、主として2, 7-フルオレニル単位を含むポリマーが線状の棒と見なされる場合、キンクによって直線からの有意な偏移が生じる。すなわち、2, 7-フルオレニル単位の縦軸が直線と見なされる場合、キンクに隣接するこれら2つの単位は、 $180^\circ$ （又は $0^\circ$ ）有意に異なる交差点における角度を有するが；ポリマーの正規の共役は妨害されない。

#### 【0010】

本発明は、下式（I）

#### 【0011】

【化3】



（式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同じか又は異なっていて、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-ヘテロアリール、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>-アリール、F、Cl又はCNであり、上記アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH



2基をO、S、C=O、COO、N-R<sup>5</sup>又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の置換基R<sup>3</sup>によって置換することができ、好ましくは、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が双方同じであり、水素及び塩素ではない化合物である。更に好ましくは、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに異なっていて且つ水素ではない化合物であり、

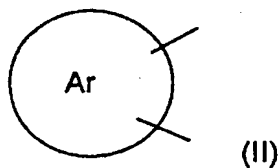
R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同じか又は異なっていて、C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub>-アルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>-ヘテロアリール、C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub>-アリール、F、Cl、CN、SO<sub>3</sub>R<sup>5</sup>又はNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>であり、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH<sub>2</sub>基をO、S、C=O、COO、N-R<sup>5</sup>又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基R<sup>3</sup>によって置換することができ、

R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、同じか又は異なっていて、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub>-アルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>-ヘテロアリール又はC<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub>-アリールであり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH<sub>2</sub>基をO、S、C=O、COO、N-R<sup>5</sup>又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基R<sup>3</sup>によって置換することができ、及び

m及びnは、それぞれ整数0、1、2又は3であり、好ましくは整数0又は1である)で表される構造単位他に、下式(I I)

【0012】

【化4】



(式中、Arは、5 ~ 20個の炭素原子を有する単環又多環の芳香族共役システムであり、1個以上の炭素原子を窒素、酸素又は硫黄によって置換することが

でき、その結合点は、主ポリマー鎖に対して $180^\circ$ に等しくなく、好ましくは $120^\circ$ 未満、特に好ましくは $90^\circ$ 未満の角度が形成されるように選択する)で表される構造単位も含む共役ポリマーに関する。

#### 【0013】

特に適する基Ar(芳香族)は、上記キंकの他に、主ポリマー鎖の空間的ねじれも生じさせる基である。それは、2つの連続したキंकによって接続された3つの独立したポリマーが平面に位置することができない(すなわち、 $0^\circ$ を有意に超える二面角)場合に達成される。

#### 【0014】

本発明にしたがうポリマーは、ランダムに、交互に、周期的に又はブロックで、式(I I)で表される(1種類以上の異なる)構造単位を少なくとも1モル%、好ましくは2モル% ~ 50モル%含む。

#### 【0015】

式(I I)で表される好ましい構造単位は、結合点の間にある最短結合が、互いに結合された等しい数の(若しくは0)原子を含む芳香族又は複素環式芳香族の構造から選択される。

#### 【0016】

式(I I)で表される構造単位は、特に好ましくは、以下のモノマー：すなわち、

1, 2-位においてポリマー中に組込まれるベンゼン誘導体；

1, 2-, 2, 3-又は1, 7-位においてポリマー中に組込まれるナフタレン誘導体；

1, 2-, 2, 3-, 1, 7-又は2, 9-位においてポリマー中に組込まれるアントラセン誘導体；

1, 2-, 1, 8-, 1, 9-, 2, 3-, 2, 5-, 2, 10-, 3, 4-, 3, 6-, 3, 9-, 4, 5-又は9, 10-位においてポリマー中に組込まれるフェナントレン誘導体；

2, 2'-又は2, 4'-位においてポリマー中に組込まれるビフェニル誘導体；

4, 4''-位においてポリマー中に組込まれるオーターフェニル誘導体から誘導される。

【0017】

本発明にしたがうポリマーは、好ましくは、式(1)及び(11)で表される構造単位から成るコポリマーである。本発明の更なる態様では、本発明にしたがうポリマーは、式(1)及び／又は(11)で表される異なる構造単位も含むことができる。更に好ましくは、コポリマーは、構造単位(1)及び(11)とは異なる他の構造も含むこともできる。そのような更なるモノマーとしては、例えば、1, 4-フェニレン及び4, 4'-ビフェニルがあり、所望ならば、それらは置換基を、好ましくは枝分れ又は枝無しのC<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub>-アルキル基又は-アルコキシ基を運ぶこともできる。

【0018】

本発明にしたがうポリマーは、一般的に10 ~ 10000、好ましくは10 ~ 5000、特に好ましくは50 ~ 5000、非常に特に好ましくは50 ~ 1000の反復単位を有する。

【0019】

特に好ましくは、m及びnが0のポリマーであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、既に規定したように双方ともアルキル置換基であるか、又は既に規定したように双方ともアリール置換基であるか、又はR<sup>1</sup>がアルキル置換基及びR<sup>2</sup>がアリール置換基に相当するポリマーである。

【0020】

式(11)の構造単位は、好ましくは1, 2-フェニレン、2, 2'-ビフェニレン又は4, 4''-オーターフェニレンから誘導される。

本発明にしたがうポリマーは、広範な様々な反応によって増成することができる。しかしながら、好ましくは均一なC-Cカップリング反応、例えばSuzuki縮合及びStille凝縮が好ましい。この文脈において、「均一なC-Cカップリング反応」という用語は、ポリマーに対する結合が、対応するモノマー中にある反応性基の位置によって決定されることを意味している。それは、クリーンな過程の故に非常に高度に適する上記の反応によって特に十分に達成される。また、

ニッケル又はパラジウムで触媒された、ハロゲン化芳香族化合物のカップリング (Yamamotoカップリング) も適する。対照的に、酸化プロセス (例えば、Fe (I I I) 塩を用いる酸化カップリング) は、十分に規定されていない結合を生成するので、適性が低い。

#### 【0021】

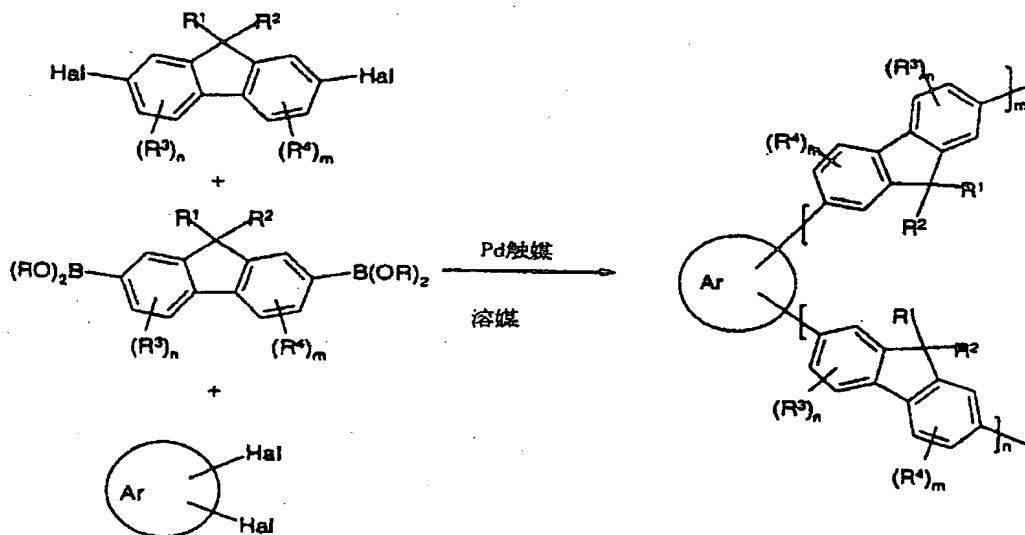
上記の説明に基づいて好ましくモノマーを選択すると：式 (I) 及び (I I) で表される化合物の対応する、ビスハロゲン誘導体、ビス擬ハロゲン誘導体 (すなわち、本発明の意味において、例えばビストリフレート、ビスノナフレート又はビストシレート)、ビス硼酸誘導体、ビススタネート誘導体、モノハロモノ硼酸誘導体及びモノハロモノスタネート誘導体である。

#### 【0022】

本発明にしたがうポリマーの合成は、以下のスキーム1：

#### 【0023】

#### 【化5】



によって説明される。

#### 【0024】

スキーム1には、Suzukiカップリングによる重合が示してある。当該スキームは単なる一つの可能な態様に過ぎないことが明確に指摘される。硼酸誘導体とハロゲン／擬ハロゲンとの他の組合せも勿論実行可能である。Stille重合も、対応

する錫化合物を用いて同様に実行することができる。

#### 【0025】

Suzuki重合は以下のようにして行うべきである：すなわち、式（I）及び（II）の構造単位をベースとするモノマー（及び所望ならば対応する活性残基を含む追加のモノマー）を、パラジウム含有触媒の存在下、0℃～200℃の温度において、不活性溶媒中で反応させる。

#### 【0026】

ここでは、用いられるすべてのモノマーが全体として、硼酸官能基 対 ハロゲン官能基又は擬ハロゲン官能基の高度に釣り合いのとれた比を有することが保証されなければならない。更に、単官能試薬でエンドキャップすることによって、反応の終わりに、任意の過剰な反応性基を除去することは有利であるかもしれない。

#### 【0027】

硼酸（硼酸エステル）との上記反応を行うために、芳香族硼素化合物、芳香族ハロゲン化合物、塩基及び触媒量のパラジウム触媒を、水中に、又は1種類以上の不活性有機溶媒中に、又は好ましくは水と1種類以上の不活性有機溶媒との混合物中に入れ、1時間～200時間、好ましくは5時間～150時間、特に好ましくは24時間～120時間、0℃～200℃、好ましくは30℃～170℃、特に好ましくは50℃～150℃、とりわけ好ましくは60℃～120℃で攪拌した。長時間にわたって連続して又は回分式でゆっくりと、一つのタイプのモノマー（例えば、ビス硼酸誘導体）を計量供給して分子量を調節することも有利かもしれない。粗生成物は、当業者に公知で、各ポリマーにとって適当な方法、例えば反復再沈殿によって、又は透析法によっても精製することができる。

#### 【0028】

例えば、説明したプロセスに適当な有機溶媒は、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シク

ロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、1-ブタノール、2-ブタノール及びt-ブタノール、ケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル及びブチロニトリル、及びそれらの混合物である。

#### 【0029】

好ましい有機溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール及びエチレングリコール、ケトン、例えばエチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、及びそれらの混合物である。

#### 【0030】

特に好ましい溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン及びテトラヒドロフラン、炭化水素、例えばシクロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール及びt-ブタノール、及びそれらの混合物である。

#### 【0031】

特に好ましい変法では、説明したプロセスにおいて水及び1種類以上の溶媒が用いられる。例としては、水とトルエンとの混合物、水とトルエンとテトラヒドロフランとの混合物、及び水とトルエンとエタノールとの混合物がある。

#### 【0032】

当該プロセスで好ましく用いられる塩基は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のカーボネート、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアセテート、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド、及び第一、第二及び第三アミンであり、

特に好ましくは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のカーボネート、及びアルカリ金属炭酸水素塩である。

### 【0033】

特に好ましくは、塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、及びアルカリ金属カーボネート及びアルカリ金属炭酸水素塩、例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムである。

### 【0034】

塩基は、本方法では、硼素基を基準として、好ましくは100 ~ 1000モル%、特に好ましくは100 ~ 500モル%、非常に特に好ましくは150 ~ 400モル%、とりわけ180 ~ 250モル%の割合で用いられる。

### 【0035】

パラジウム触媒は、パラジウム金属又はパラジウム(0)又は(II)化合物及び錯配位子、好ましくはホスフィン配位子を含む。その2つの成分は、化合物を、例えば特に好ましくはPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を形成することができ、又は別々に用いることができる。

### 【0036】

例えば、適当なパラジウム成分は、パラジウム化合物、例えばパラジウムケトネート、パラジウムアセチルアセトネート、ニトリロパラジウムハライド、オレフィンパラジウムハライド、パラジウムハライド、アリルパラジウムハライド及びパラジウムビスカルボキシレート、好ましくはパラジウムケトネート、パラジウムアセチルアセトネート、ビス- $\eta^2$ -オレフィンパラジウムジハライド、パラジウム(II)ハライド、 $\eta^3$ -アリルパラジウムハライド二量体及びパラジウムビスカルボキシレート、非常に特に好ましくはビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) [Pd(dba)<sub>2</sub>]、Pd(dba)<sub>2</sub>CHCl<sub>3</sub>、パラジウムビスアセチルアセトネート、ビス(ベンゾニトリル)パラジウムジクロリド、PdCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、ジクロロビス(ジメチルスルホキシド)パラジウム(II)、ビス(アセトニトリル)パラジウムジクロリド、パラジウム(II)アセテート、パラジウム(II)プロピオネート、パラジウム(II)ブタノエート及び(1c, 5c-シクロオクタジエニル)パラジウムジクロリドである。

## 【0037】

用いられる触媒は、以下で単にパラジウムと呼称している金属形態のパラジウムであることもでき、好ましくはコロイド形態又は粉末形態のパラジウム又は支持体上にあるパラジウム、例えば活性炭上パラジウム、酸化アルミニウム上パラジウム、炭酸バリウム上パラジウム、硫酸バリウム上パラジウム、珪酸アルミニウム上パラジウム、例えばモンモリロナイト、 $\text{SiO}_2$ 上パラジウム及び炭酸カルシウム上パラジウムであることもでき、各場合において0.5～10重量%のパラジウム含量を有する。特に好ましくは、粉末形態のパラジウム、活性炭上パラジウム、炭酸バリウム上及び／又は炭酸カルシウム上パラジウム及び硫酸バリウム上パラジウムであり、各場合において0.5～10重量%のパラジウム含量を有する。とりわけ好ましくは、5～10重量%のパラジウム含量を有する活性炭上パラジウムである。

## 【0038】

パラジウム触媒は、ハロゲン基を基準として、0.01～10モル%、好ましくは0.05～5モル%、特に好ましくは0.1～3モル%、とりわけ好ましくは0.1～1.5モル%の割合で本発明にしたがう方法で用いられる。

## 【0039】

例えば、本方法に適する配位子は、ホスフィン、例えばトリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン及びトリアリールホスフィンであり、その場合、隣上の3つの置換基は、同じか又は異なっていて、キラル又はアキラルであり、配位子の1つ以上は、複数のホスフィンの隣基を結合することができ、当該結合の部分は1つ以上の金属原子であることもできる。

## 【0040】

本明細書で説明しているプロセスで用いることができるホスフィンの例は、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリスー（4-ジメチルアミノフェニル）-ホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）-エタン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）



プロパン及び1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンである。

【0041】

例えば、他の適当な配位子は、ジケトン、例えばアセチルアセトン及びオクタフルオロアセチルアセトン、及びt-アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン及びトリイソプロピルアミンである。

【0042】

好ましい配位子は、ホスフィン及びジケトン、特に好ましくはホスフィンである。

非常に特に好ましい配位子は、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン及び1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンであり、特にトリフェニルホスフィンである。

【0043】

また、例えばスルホン酸塩及び／又はスルホン酸基及び／又はカルボン酸塩及び／又はカルボン酸基及び／又はホスホン酸塩及び／又はホスホン酸基及び／又はホスホン酸及び／又はホスホニウム基及び／又はペルアルキルアンモニウム基及び／又はヒドロキシル基及び／又は適当な鎖長を有するポリエーテル基を含む水溶性配位子も本方法に適する。

【0044】

水溶性配位子の好ましいクラスは、上記の基によって置換されたホスフィンであり、例えばトリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン及びトリアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン及びヘテロアリールホスフィン、例えばトリピリジルホスフィン及びトリフリルホスフィンであって、その場合、隣上の3つの置換基は、同じか又は異なっていて、キラル又はアキラルであり、配位子の1つ以上は、複数のホスフィンの隣基を結合することができ、当該結合の部分は1つ以上の金属原子、ホスフィット、亜ホスフィン酸エステル及び亜ホスホン酸エステル、ホスホール、ジベンゾホスホールであることもでき、また隣原子を含むシクロ化合物及びオリゴ化合物及び多環式化合物であることもできる。

## 【0045】

配位子は、芳香族ハロゲン基を基準として、0.1 ~ 20モル%、好ましくは0.2 ~ 15モル%、特に好ましくは0.5 ~ 10モル%、とりわけ好ましくは1 ~ 6モル%の割合で本方法で用いられる。所望ならば、2種以上の異なる配位子の混合物を用いることもできる。

## 【0046】

本方法のSuzuki変法の有利な態様は、参照として本明細書に特に取り入れられる例えばWO 94/10105、EP-A-679 619、WO-A-694 530及びPCT/EP 96/03154における低分子量カップリングにおいて説明されている。

## 【0047】

Stille重合は以下のようにして行うべきである：すなわち、式(I)及び(II)の構造単位をベースとするモノマー（及び所望ならば対応する活性残基を含む追加のモノマー）を、パラジウム含有触媒の存在下、0℃ ~ 200℃の温度において、不活性溶媒中で反応させる。ここでは、用いられるすべてのモノマーが全体として、有機錫官能基 対 ハロゲン官能基又は擬ハロゲン官能基の高度に釣り合いのとれた比を有していて、高度の重合が達成されることが保証されなければならない。更に、単官能試薬でエンドキャップすることによって、反応の終わりに、任意の過剰な反応性基を除去することは有利かもしれない。

## 【0048】

この反応は、例えばJ.K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508で概説されている。

当該プロセスを行うために、好ましくは、芳香族錫化合物及び芳香族ハロゲン化合物を、1種類以上の不活性有機溶媒の中に入れ、1時間 ~ 200時間、好ましくは5時間 ~ 150時間、特に好ましくは24時間 ~ 120時間、0℃ ~ 200℃、好ましくは30℃ ~ 170℃、特に好ましくは50℃ ~ 150℃、とりわけ好ましくは60℃ ~ 120℃で攪拌した。長時間にわたって連続して又は回分式でゆっくりと、一つのタイプのモノマー（例えば、ビススタニ

ル誘導体)を計量供給して分子量を調節することも有利かもしれない。粗生成物は、当業者に公知で、各ポリマーにとって適当な方法、例えば反復再沈殿によって、又は透析法によっても精製することができる。

#### 【0049】

例えば、上記プロセスに適する有機溶媒は、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及び $t$ -ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、1-ブタノール、2-ブタノール及び $t$ -ブタノール、ケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド及び $N$ -メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル及びブチロニトリル、及びそれらの混合物である。

#### 【0050】

好ましい有機溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びジイソプロピルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 $t$ -ブタノール及びエチレングリコール、ケトン、例えばエチルメチルケトン、アミド、例えばDMFである。

#### 【0051】

特に好ましい溶媒は、アミドであり、非常に特に好ましくはDMFである。

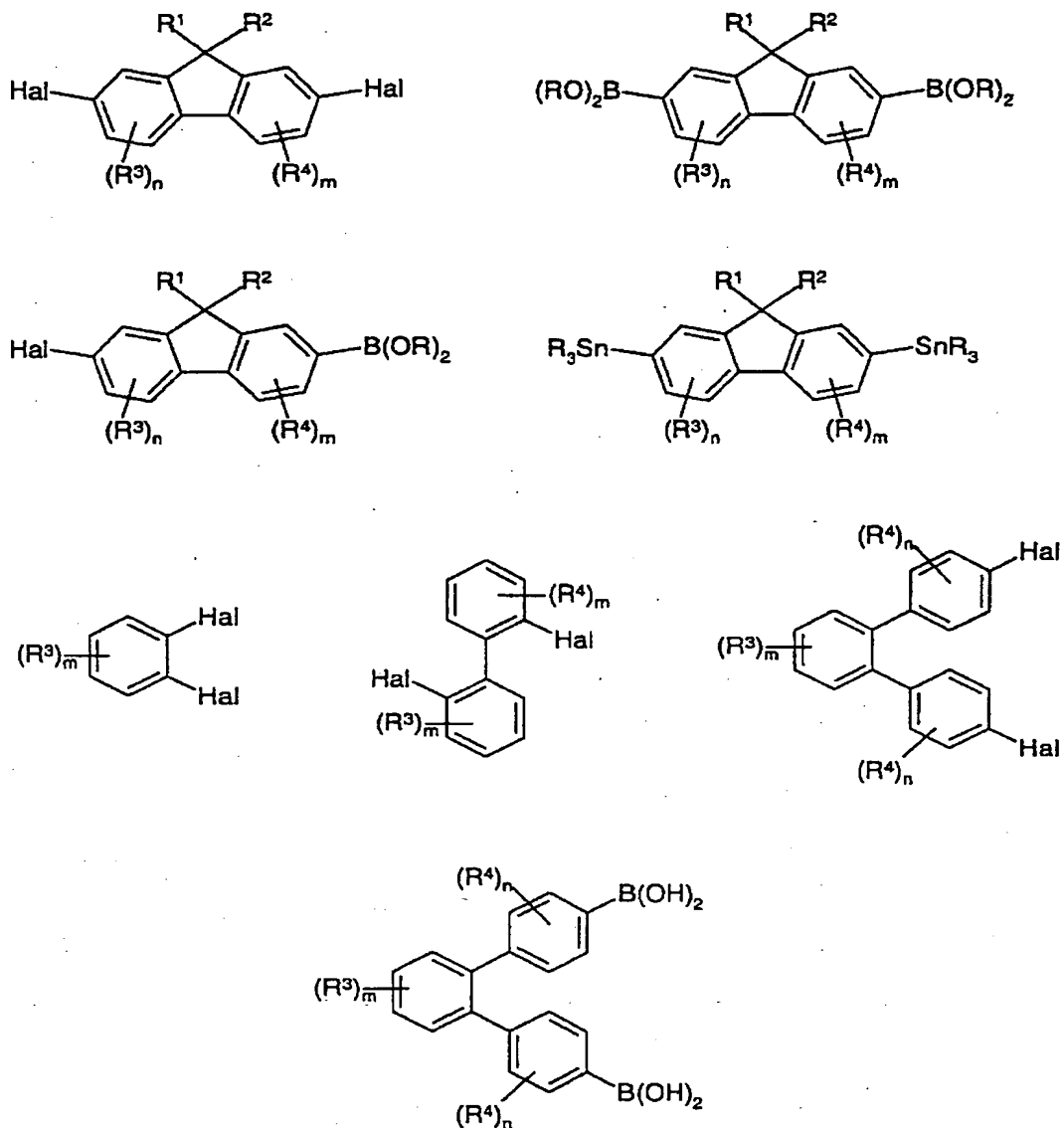
パラジウム及びホスフィン成分は、Suzuki変法に関する説明と同様に選択すべきである。

#### 【0052】

モノマーの例は、以下のスキーム2に示してある：

【0053】

【化6】



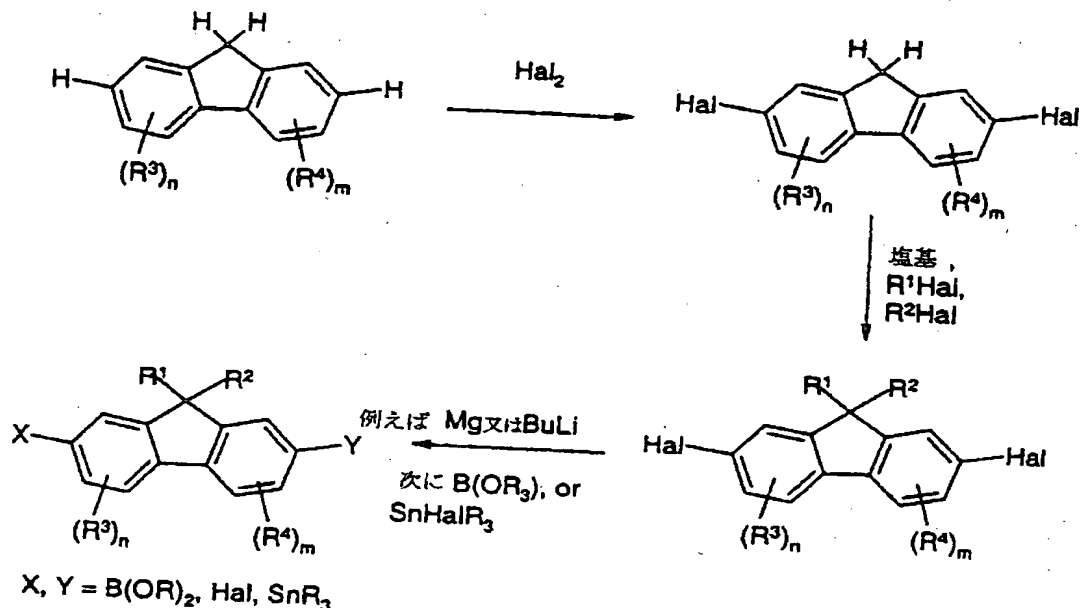
適当なモノマーは、例えば以下のスキーム3に記載されているように合成することができる：

A) 9, 9-ジアルキルフルオレンモノマー：

このタイプのモノマーは、例えば以下のスキーム3のように合成することができる：

【0054】

## 【化7】



上記スキームにしたがって、単純なフルオレン誘導体をハロゲン化する。m及びn=0は、フルオレンのハロゲン化に相当する。2, 7-ジブロモフルオレンは市販されている（例えば、Aldrich）。続いて、最初に脱プロトン化し、次に適当なハロゲン化アルキルで求核置換することによって、9位に2つの同じか又は2つの異なるアルキル鎖を導入することができる。それは、WO 97/05184及びWO 97/33323に記載されている説明にしたがって実行することができる。

## 【0055】

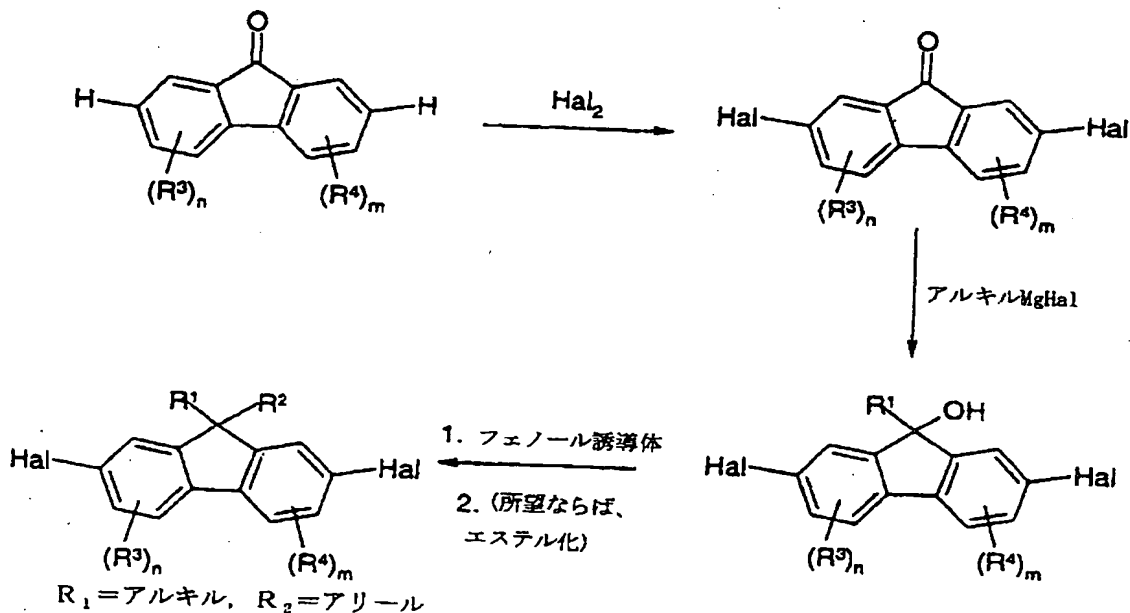
得られた化合物（ビスハロフルオレン化合物）はそのままモノマーとして用いることができる。それを更に反応させて（ボレート又はトリアルキル錫ハライドと反応させることによる金属化）、更なるモノマー：すなわち、フルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネートを得ることができ、又は対応する化学量論によって、モノハロフルオレンモノ硼酸誘導体若しくはモノハロフルオレンモノスタネートを得ることができる。これらの後者の反応は、例えばWO 98/27136で説明されている標準的な方法で行うことができる。

B) 9-アルキル-9-アリールフルオレンモノマー：

このタイプのモノマーは、例えば以下のスキーム4のようにして合成することができる：

【0056】

【化8】



上記スキームにしたがって、単純なフルオレン誘導体をハロゲン化する。m及びn=0は、フルオレンのハロゲン化に相当する。2, 7-ジブロモフルオレンは例えば市販されている（例えば、Aldrich）。続いて、標準的なグリニャール反応によってアルキル鎖を導入することができる。それは、Organikum (15th Edition, 1977, p.253) で説明されているようにして実行することができる。

【0057】

続いて、フェノール誘導体を、酸触媒と共に加えることができる。それは、WO 92/07812における説明と同様に可能である。次に、所望ならば、得られた化合物をエステル化することができる。それは、例えばWilliamson法 (Organikum, 15th Edition, 1977, p. 253) によって行うことができる。

【0058】

9, 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、更に反応させて、対応するフルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネート又はモノ

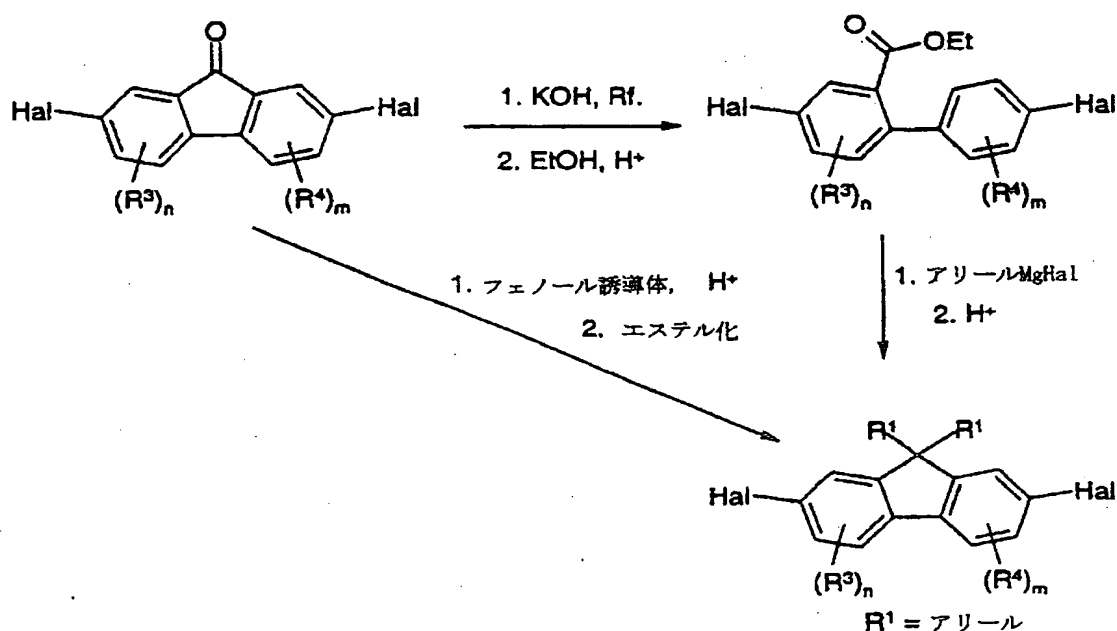
ハロフルオレンモノ硼酸誘導体又はモノハロフルオレンモノスタネートを得ることもできる。

C) 9, 9-ジアリールフルオレンモノマー:

例えば以下のスキーム5に示した2つの経路にしたがってこのタイプのモノマーを合成することができる:

【0059】

【化9】



ビスハロゲン化フルオレン誘導体（スキーム4に関する説明を参照されたい）から出発し、まず最初に塩基で開環し、次にエステル化することによって、中間体として4, 4'-ジハロビフェニル-2-カルボキシレート誘導体を得ることができる。次に、これらの化合物を、アリール・グリニャール試薬と反応させ、続いて酸性環化することによって、所望のフルオレンモノマーへと転化させることができる。別法として、ビスハロゲン化フルオレン誘導体は、WO 92/07812にしたがってフェノール誘導体と直接反応させ、続いてエステル化によって所望のフルオレンモノマーへと転化させることができる。9, 9-ジアリールフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで、更に反応させて、対応するフルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネート又はモノハロフ

ルオレンモノ硼酸誘導体又はモノハロフルオレンモノスタネートを得ることもできる。

D) 式 (I I) で表される構造単位をベースとするモノマー：

既に説明したように、多数の構造単位によって、対応するモノマーに対する要求条件が満たされる。例として、化合物のこれらのクラスのいくつかの合成をここで考察する。しかしながら、これらの化合物（又はそれらの単純な誘導体）の多くは有機合成の文献において既に詳細に説明されているので、当業者にとって、このタイプの更なる化合物の合成は通常の仕事である。

(a) 1, 2-フェニレン構造単位を与えるモノマーの合成：

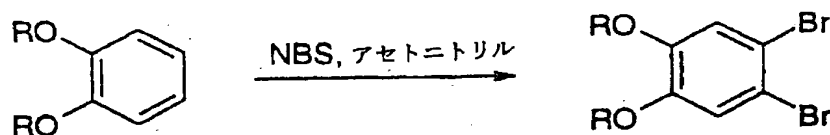
市販されているオージブロモベンゼンも、ポリマー中における溶解度の問題を予期して割合をあまり高く設定しない限りは、コモノマーとして用いることができる。それらの単純な誘導体は、同様な市販のもの（少なくとも精製化学製品）か又は容易に調製される。

#### 【0060】

良好な溶解度という点で適するのは、主に、比較的長いアルキル鎖又はアルコキシ鎖を含む誘導体である。以下のスキーム6では、このタイプの化合物のクラスの合成を例として示してある。

#### 【0061】

#### 【化10】



ピロカテコールジエーテルは、任意の望ましい置換基で単純にエステル化することによって調製することができる。アセトニトリル中N-ブロモスクシニミドを用いてピロカテコールジエーテルを（対応する化学量論で）臭素化すると、対応する4, 5-ジブロモピロカテコールジエーテルは非常に容易に得られる。

#### 【0062】

9, 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで、更





## 【0064】

9. 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで更に反応させて、対応するビス硼酸誘導体、ビスタネート又はモノハロモノ硼酸誘導体又はモノハロモノスタネートを得ることもできる。

## 【0065】

以上、上記重合法によって本発明にしたがうポリマーへと好ましく転化されるモノマーを容易に入手できることを示した。

このようにして得られたポリマーは、有機半導体として、特に電界発光材料として極めて特に好適である。

## 【0066】

本発明の目的のために、「電界発光材料」という用語は、電界発光デバイスにおいて活性層として用いることができる材料を意味している。「活性層」とは、当該層が、電界を印可したときに発光でき（発光層）、及び／又は当該層が、正及び／又は負の電荷の注入及び／又は輸送を向上させることを意味している（電荷注入層又は電荷輸送層）。

## 【0067】

而して、本発明は、電界発光材料として及び有機半導体として本発明にしたがうポリマーを使用することにも関する。

電界発光材料として用いるために、本発明にしたがうポリマーは、一般的に、当業者には極普通の公知の方法によって、例えば浸漬又はスピンコーティングによって、フィルム形態で基板に対して施用される。

## 【0068】

而して、本発明は、1つ以上の活性層を有し、且つそれらの活性層の少なくとも1つが本発明にしたがう1種類以上のポリマーを含む電界発光デバイスにも関する。当該活性層は、例えば発光層及び／又は輸送層及び／又は電荷注入層であることができる。

## 【0069】

そのような電界発光デバイスの一般的な構成 (construction) は、例えばUS-A-4, 539, 507及びUS-A-5, 151, 629に記載されている

。ポリマーを含む電界発光デバイスは、例えばWO 90/13148及びEP-A-0 443 861に記載されている。

#### 【0070】

それらは、通常は、陰極と陽極との間に電界発光層を含み、前記電極の少なくとも1つは透明である。更に、1つ以上の電子注入層及び／又は電子輸送層を、電界発光層と陰極との間に設けることができ、及び／又は1つ以上の正孔注入層及び／又は正孔輸送層を、電界発光層と陽極との間に設けることができる。陰極は、好ましくは金属又は金属合金、例えばCa, Sr, Ba, Mg, Al, In又はMg/Agであることができる。陽極は、金属、例えばAuであることができ、又は例えばガラス又は透明ポリマーから成る透明基板上で金属のように挙動する別の物質、例えばITO（酸化インジウム／酸化錫）のような酸化物であることができる。

#### 【0071】

動作時に、陰極は、陽極と比較して負の電位に設定される。電子は、陰極によって、電子注入層／電子輸送層の中に、又は直接に発光層の中に注入される。同時に、正孔は、陽極によって、正孔注入層／正孔輸送層の中に、又は直接に発光層の中に注入される。

#### 【0072】

注入された電荷キャリアーは、印加電圧の影響下で、活性層を通して互いの方向へと移動する。その結果として、電荷輸送層と発光層との間の界面において、又は発光層内において、電子／正孔ペアが生成する；これらのペアは再結合し、光を放射する。発光の色は、発光層として用いられる材料によって変化させることができる。

#### 【0073】

例えば、電界発光デバイスは、自発光式ディスプレイ素子、例えばコントロールランプ (control lamp)、アルファベット数字表示、モノクロミックあるいはマルチクロミックマトリックス表示、標識、電子光学式記憶媒体として及び光電子カップラーにおいて用いられる。

#### 【0074】

本出願では、例えば、発明の技術的背景を説明するために様々なドキュメントを記載している。すべてのそれらのドキュメントは参照として本明細書に特に取り入れられる。

#### 【0075】

以下、実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、当該実施例は本発明を限定することを意図していない。

モノマーの合成：

タイプ（I）のモノマーの調製：

実施例M1：2，7-ジブロモ-9，9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレンの調製

WO 97/05184の実施例1と同様に調製を行った。短経路蒸発器中における二回蒸留によって、高粘性薄黄色油状物として生成物（収率84%）を単離した〔 $10^{-3}$ ミリバール；第一蒸留（過剰の臭化エチルヘキシル及び残留DM SOを除去するため） $100^{\circ}\text{C}$ ；第二蒸留： $155^{\circ}\text{C}$ 〕。

#### 【0076】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : [ppm]  $\delta = 7.54 \sim 7.43$  (m, 6H, H-アリール) ; 1.93 (Fs. を有するd, 4H,  $J = 4.0\text{ Hz}$ ) ; 1.0 ~ 0.65 (m, 22H, H-アルキル) ; 0.58 ~ 0.45 (m, 8H, H-アルキル)。

#### 【0077】

実施例M2：9，9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン-2，7-ビス硼酸の調製

マグネシウム（7.58 g, 312ミリモル）を最初に入れ、次に少量の沃素を加えた；2，7-ジブロモ-9，9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン（68.56 g, 125ミリモル）を、滴下漏斗において乾燥THF 300mL中に溶かした。その溶液30mLをマグネシウムに加えた。反応の開始は、相当な発熱から分かった。続いて、並行してビスブロミドの残りをTHF中に滴下して加えた（90分、約 $60^{\circ}\text{C}$ ）。その添加が完了した後、その混合物を約5時間還流した。

## 【0078】

並行して、THF (200mL) 中ホウ酸トリメチル (28.6g, 0.27モル) をまず最初に入れ、 $-75^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。その温度において、室温まで冷却したグリニャール溶液を、温度が $-70^{\circ}\text{C}$ を超えないような速度で滴下してゆっくりと加えた。続いて、その混合物を一晩攪拌しながら室温までゆっくりと温めた。

## 【0079】

その反応溶液に氷水300mL及び濃硫酸10mLを加え、有機相を分取した。その有機相を水で1度洗浄した。組合せた有機相を酢酸エチル150mLで抽出した。組合せた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、その混合物を回転蒸発器中で蒸発させた。得られた粗生成物をヘキサン／酢酸エチル／HCl (水性) (200mL／30mL／5mL) と一緒に攪拌した。乾燥させるとビス硼酸45.8g (77%) が得られた。

## 【0080】

得られたビス硼酸は粗ビス硼酸 (様々な量の種々の無水物を含む) であった。それを、それぞれトルエン300mLで3度攪拌することによって更に精製した。

## 【0081】

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) : (ジアステレオメリズムによって大きく広がった又は二重になったNMRシグナル)  $\delta = 7.87$  (m, 2H, H-1), 7.75 ~ 7.68 (m, 4H, H-3, H-4), 1.92 (m, 4H, C-C H<sub>2</sub>-), 0.85 ~ 0.42 (m (br), 22H, H-アルキル), 0.40 ~ 0.25 (m (br), 8H, H-アルキル)。

## 【0082】

実施例M3 : ビスグリコール9, 9-ビス (2-エチルヘキシル) フルオレン-2, 7-ビスボロネート

マグネシウム (6.32g, 0.26モル) をTHF10mL中にまず最初に入れ、次に少量の沃素を加え、更に2, 7-ジブromo-9, 9-ビス (2-エチルヘキシル) フルオレンを数滴加えた。反応の開始は、相当な発熱から分かった

。続いて、並行してビスブロミドの残り（全部で68.56g, 0.125モル）及びTHF 300mLを滴下して加えた。その添加が完了した後、その混合物を約5時間還流した。マグネシウムの変化は少量であることはなお明らかであった。並行して、THF（200mL）中ホウ酸トリメチル（28.6g, 0.27モル）をまず最初に入れ、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。その温度において、グリニャール溶液を滴下してゆっくりと加えた。続いて、その混合物を一晩撹拌しながら室温までゆっくりと温めた。

#### 【0083】

その反応溶液に氷水300mL及び濃硫酸10mLを加え、有機相を分取した。その有機相を水（中性）で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥させた後、その混合物を回転蒸発器中で蒸発させた。得られた粗生成物をヘキサン（500mL）と一緒に撹拌した。その結果、粗ビス硼酸（様々な量の種々の無水物を含む）が得られた。

#### 【0084】

それを、水分離器においてエチレングリコール及び硫酸と一緒にトルエン中で還流することによって（12時間）、直接エステル化した。

2つの工程による収率：70～85%。純度（NMR）>98.5%

$^1\text{H}$  NMR（ $\text{CDCl}_3$ ）：（ジアステレオメリズムによって大きく広がった又は二重になったNMRシグナル） $\delta=7.86$ （m, 2H, H-1）, 7.79（m, 2H, H-3）, 7.73（d, 2H, H-4,  $J=8\text{Hz}$ ）, 4.38（s（br）, 8H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ）, 2.02（m, 4H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ ）, 0.75（m（br）, 22H, H-アルキル）, 0.47（m（br）, 8H, H-アルキル）。

#### 【0085】

タイプ（I I）のモノマーの調製：

実施例M4：4, 5-ジブロモピロカテコールビスイソブチルエーテルの調製

WO 98/27136の実施例B5（b）と同様に調製を行った。2倍だけ過剰の臭素を用いた。Vigreuxカラムを用いて真空蒸留することにより固体（7

6%)として生成物が得られた。

【0086】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.05 (p s-s, 2H, H-アリール), 3.70 (d, 4H, O-CH<sub>2</sub>, J=7.5 Hz), 2.13 (擬九重項, 2H, -CH-, J=7.5 Hz), 1.03 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J=7.5 Hz)。

【0087】

実施例M5 : 1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼンの調製

(1) 3, 4-ビス(4-ブロモフェニル)-2, 5-ジフェニルシクロペンタジエノン :

4, 4'-ジブロモベンジル46 g (112ミリモル) 及び1, 3-ジフェニルアセトン23.7 g (112ミリモル) を、トルエン300 mL 中で沸点まで加熱した。最後にトリエチレングリコール250 mL を加えると、120°Cで明澄な溶液が得られた。エタノールベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物溶液(40%) 11.3 mL を加え、加熱を止めた。高度に発熱性の反応が、極めて迅速に進行した。反応バッチは黒色になった。10分後、反応は停止した。回転蒸発器でトルエンを除去し、残留した固体を室温で吸引濾過して取り出し、メタノールで何度も洗浄した。減圧下で乾燥させると、茶紫色 (brown-violet) の結晶57 g (94%) が得られた。融点 : 245°C。

【0088】

(2) 1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン :

3, 4-ビス(4-ブロモフェニル)-2, 5-ジフェニルシクロペンタジエノン81 g (150ミリモル) 及びトラン32 g (180ミリモル) を溶融ベンゾフェノン300 g 中に溶かし、320°Cまで注意深く加熱した(この加熱中、COの激しい放出が260°Cから起こった)。そのバッチを約2時間穏やかに還流してから、冷却し、最後にジフェニルエーテル100 g を80°Cで添加した。冷却後、生成した結晶(ベンゾフェノン及び少量のトランを有する生成物)を吸

引濾過して取り出し、少量のトルエンですすぎ、最後にトルエンから再び再結晶させた。減圧下、60℃で乾燥させると、清浄な生成物が83g (80%) 得られた。

#### 【0089】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.02, 6.68 (AA' BB', 4+4H,  $\text{B}$  r-フェニル-H), 6.83 (m (br), 20H, フェニル-H)。

ポリマーの合成:

#### 実施例P1:

Suzuki反応による2, 7-ジブromo-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸及び1, 2-ビス(4-ブromoフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン10モル%の共重合(ポリマーP1)

2, 7-ジブromo-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.78g (16ミリモル)、1, 2-ビス(4'-ブromoフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン2.77g (4ミリモル) 及び炭酸カリウム11.61g (84ミリモル) を、トルエン25mL及び水25mL中に溶かし、 $\text{N}_2$ を混和させた。保護ガス下で、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸を7g (14.6ミリモル) 及び $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を200mg (0.17ミリモル) 加えた。その黄褐色で濁った懸濁液を、 $\text{N}_2$ ブランケット下、87℃の内部温度で、激しく攪拌した。その後の3日間それぞれの日において、ジ硼酸1g (2.1ミリモル) を加えた。3日後、非常に粘性の混合物にトルエン25mLを更に加えた。合計して4日後に、その混合物を精製した。

#### 【0090】

その反応溶液をトルエン150mLと共に蒸留し、その溶液を、2%水性NaCN200mLと一緒に3時間攪拌した。この操作の間、混合物は殆ど完全に無色になった。そのバッチを保護ガスの存在下で分液漏斗に移した。有機相を水で洗浄し、エタノール500mLを添加することによって沈殿させた。

#### 【0091】

そのポリマーを、40℃で1時間THF635mL中に溶かし、メタノール6



40 mLを用いて沈殿させ、洗浄し、減圧下で乾燥させた(8.13 g)。その生成物をTHF 405 mL/メタノール400 mLから再び再沈殿させ、吸引濾過して取り出し、一定の重量になるまで乾燥させると、薄黄色の固体としてポリマーP1が6.94 g (43%) 得られた。

#### 【0092】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : [ppm]  $\delta$  = 7.9 ~ 7.3 (m, 6H, H-フルオレン) ; 7.2 ~ 6.8 (m, 28H : 10, H-フェニル) ; 2.2 ~ 1.9 (m, 4H, C(9)- $\text{CH}_2$ -フルオレン) ; 1.1 ~ 0.4 (m, 30H, H-アルキル-フルオレン)。ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9 ~ 7.3 ppm (フルオレン) 及び7.2 ~ 6.8 ppm (ヘキサフェニルベンゼン) におけるシグナルを積分する(用いたジブロミドの割合に相当)ことによって、10モル%と決定された。

#### 【0093】

GPC : THF + 0.25% 酢酸 ; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS) , 35°C、UV検出254 nm :  $M_w$  = 118000 g/モル、 $M_n$  = 61000 g/モル。

UV-VIS (フィルム) :  $\lambda_{\text{max}}$  = 376 nm

PL (フィルム) :  $\lambda_{\text{max}}$  = 420 nm, 445 nm

#### 実施例P2 :

Suzuki反応による2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸及び1,2-ビス(4-ブromoフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン5モル%の共重合(ポリマーP2)

実施例P1と同様に、2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.78 g (16ミリモル)、1,2-ビス(4-ブromoフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン1.38 g (2ミリモル)、炭酸カリウム11.61 g (8.4ミリモル) 及びPd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub>を200 mg (0.17ミリモル) を、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸10.05 g (21ミリモル) (総量) と反応させた。黄色の固体と

してポリマーP2が12.2g (28.3ミリモル, 78%) 得られた。<sup>1</sup>H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している; ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9 ~ 7.3 ppm (フルオレン) 及び7.2 ~ 6.8 ppm (ヘキサフェニルベンゼン) におけるシグナルを積分する (用いたジブロミドの割合に相当) ことによって、5モル%と決定された。

GPC: THF + 0.25% 酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS)、35°C、UV検出254nm: Mw=125000g/モル、Mn=71000g/モル。

#### 【0094】

##### 実施例P3:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸及び1,2-ビス(4-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン20モル%の共重合 (ポリマーP3)

実施例P1と同様に、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン6.58g (12ミリモル)、1,2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン5.54g (8ミリモル)、炭酸カリウム11.61g (84ミリモル) 及びPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を200mg (0.17ミリモル) を、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸10.05g (21ミリモル) (総量) と反応させた。黄色の固体としてポリマーP3が11.3g (27.1ミリモル, 67%) 得られた。<sup>1</sup>H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している; ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9 ~ 7.3 ppm (フルオレン) 及び7.2 ~ 6.8 ppm (ヘキサフェニルベンゼン) におけるシグナルを積分する (用いたジブロミドの割合に相当) ことによって、20モル%と決定された。

GPC: THF + 0.25% 酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS)、35°C、UV検出254nm: Mw=111000g/モル、Mn=65000g/モル。

#### 【0095】

## 実施例P4：

Suzuki反応による2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸及びシブロモピロカテコールビスイソブチルエーテル10モル%の共重合(ポリマーP4)

2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8. 78 g (16ミリモル)、シブロモピロカテコールビスイソブチルエーテル1. 52 g (4ミリモル)及び炭酸カリウム11. 61 g (84ミリモル)を、トルエン40mL、水25mL及びエタノール0. 5mL中に溶かし、N<sub>2</sub>を混和させた。保護ガス下で、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸を9. 09 g (19ミリモル)及びPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を350mg (0. 30ミリモル)加えた。その黄褐色で濁った懸濁液を、N<sub>2</sub>ブランケット下、87℃の内部温度で、激しく攪拌した。その後の2日間それぞれの日において、ジ硼酸240mg (0. 5ミリモル)を加えた。更に2日後、非常に粘性の混合物にジ硼酸0. 85 gを更に加えた。更に1日間加熱した後、その混合物を実施例P1で説明したように精製した。

収量：4. 50 g (12. 1ミリモル, 30%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : [ppm] δ=7. 9 ~ 7. 3 (m, 6H, H-フルオレン) ; 7. 1 ~ 6. 8 (m, 2H/10, H-ピロカテコール) ; 3. 9 ~ 3. 8 (m, 4H/10, OCH<sub>2</sub>-ピロカテコール)、2. 2 ~ 1. 9 (m, 4H, C(9)-CH<sub>2</sub>-フルオレン) ; 1. 1 ~ 0. 4 (m, 30H, H-アルキル-フルオレン/H-アルキルイソブチル)。4, 5-ジイソブトキシ-1, 2-フェニレン単位の割合は、7. 9 ~ 7. 3 ppm (フルオレン) 及び3. 9 ~ 3. 8 ppm (ジイソブトキシ-1, 2-フェニレン単位) におけるシグナルを積分する(用いた出発原料の割合に相当)ことによって、10モル%と決定された。

【0096】

GPC: THF + 0. 25% 酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS)、35℃、UV検出254nm: Mw=96

000 g/モル、 $M_n=63000$  g/モル。

UV-VIS (フィルム) :  $\lambda_{max}=374$  nm

PL (フィルム) :  $\lambda_{max}=418$  nm, 444 nm

#### 実施例P5:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸及び1,2-ビス(4-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン35モル%の共重合(ポリマーP5)

実施例P1と同様に、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン3.2907 g (6ミリモル)、1,2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン9.695 g (14ミリモル)、炭酸カリウム11.61 g (84ミリモル)及びPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を200 mg (0.17ミリモル)を、ビスグリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロネート10.607 g (20ミリモル)(総量)と反応させた。薄黄色の固体としてポリマーP5が10.3 g (23.5ミリモル, 59%)得られた。

#### 【0097】

<sup>1</sup>H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している;ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9 ~ 7.3 ppm (フルオレン)及び7.2 ~ 6.8 ppm (ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジブロミドの割合に相当)ことによって、35モル%と決定された。

#### 【0098】

GPC: THF + 0.25% 酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS)、35°C、UV検出254 nm:  $M_w=56000$  g/モル、 $M_n=32000$  g/モル。

#### 【0099】

#### 実施例P6:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸

及び1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン5モル%の共重合(ポリマーP6)

実施例P1と同様に、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン9.872g(18ミリモル)、1, 2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン1.385g(2ミリモル)、炭酸カリウム11.61g(84ミリモル)及びPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>200mg(0.17ミリモル)を、ビスグリコール9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビスボロネート10.607g(20ミリモル)(総量)と反応させた。薄黄色の固体としてポリマーP6が12.1g(30.6ミリモル, 76%)得られた。

#### 【0100】

<sup>1</sup>H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している；ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9 ~ 7.3 ppm(フルオレン)及び7.2 ~ 6.8 ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジブロミドの割合に相当)ことによって、5モル%と決定された。

#### 【0101】

GPC: THF + 0.25% 酢酸；カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000(PPS)、35℃、UV検出254nm: Mw=65000g/モル、Mn=41000g/モル。

#### 【0102】

比較実施例：

例C1：

2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンと9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸とのSuzuki重合(ポリマーC1)、ポリ-2, 7-[9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン]の調製。

#### 【0103】

実施例P1と同様に、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンを10.97g(20ミリモル)、炭酸カリウムを11.61g(

84ミリモル)及びPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>350mg(0.30ミリモル)を、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸10.4g(21ミリモル)(総量)と反応させた。4日間反応させた後、薄いベージュ色の固体としてポリマーC1が4.72g(12.1ミリモル,30%)得られた。

【0104】

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):[ppm] δ=7.9~7.3(m,6H,H-芳香族);2.15(br.s,4H,C(9)-CH<sub>2</sub>);1.1~0.4(m,30H,H-アルキル)。

【0105】

GPC:THF+0.25%酢酸;カラムセットSDV500,SDV1000,SDV10000(PPS)、35℃、UV検出254nm:Mw=80000g/モル、Mn=48000g/モル。

UV-VIS(フィルム):λ<sub>max</sub>=376nm

PL(フィルム):λ<sub>max</sub>=447nm

例C2:

2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンとビスグリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボレートとのSuzuki重合(ポリマーC2)、ポリ-2,7-[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン]の調製。

【0106】

2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.227g(15.00ミリモル)、ジエチレングリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボレート7.956g(15.00ミリモル)、炭酸カリウム8.71g(63ミリモル)、トルエン25mL及び水15mLを、当該混合物中にN<sub>2</sub>を通すことによって30分間脱気した。続いて、保護ガスの存在下でPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を230mg(0.2ミリモル)加えた。その懸濁液をN<sub>2</sub>ブランケットの存在下、87℃の内部温度で(穏やかな還流)激しく攪拌した。2日後、トルエンを更に20mL加え、更に2日後、ジエチレングリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロ

ネートを更に0.20 g加えた。更に6時間後、4-ブロモフルオロベンゼン（エンドキャッピング）0.5 mLを加え、その混合物を更に3時間還流した。

#### 【0107】

実施例P1で説明したようにして精製を行い、薄いベージュ色の固体としてポリマーC2が3.85 g（9.9ミリモル、33%）得られた。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : [ppm]  $\delta$  = 7.9 ~ 7.3 (m, 6H, H-芳香族) ; 2.15 (br. s, 4H, C(9)-CH<sub>2</sub>) ; 1.1 ~ 0.4 (m, 30H, H-アルキル)。

#### 【0108】

GPC : THF + 0.25% 珽酸 ; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS) 、35°C、UV検出254 nm : Mw = 70000 g/モル、Mn = 34000 g/モル。

UV-VIS (フィルム) :  $\lambda_{\text{max}}$  = 376 nm

PL (フィルム) :  $\lambda_{\text{max}}$  = 420 nm, 444 nm

電界発光用途のためのポリマーの使用 :

ポリマーP1 ~ P6及びC1とC2はすべて有機溶媒中に例えばトルエン及びTHF中に容易に溶解する。例えばスピンコーティングによってそれらの溶液から薄膜を生成することができる。それらのフィルムはUV励起（366 nm）時に青みを帯びた発光を示す。

#### 【0109】

このようにして製造されたフィルムを長時間（例えば2時間）減圧下、150°C超の温度で加熱すると、PL帯における明瞭なシフトが、ポリマーC1及びC2で観察され : 次に、ポリマーはUV励起時に緑色を帯びた光を放出する。更に、その発光は不均一となり、すなわち大理石模様が生じる。

#### 【0110】

対照的に、ポリマーP1 ~ P4の発光色は殆ど変化しないままである（20 nm未満だけのシフト）。

同様の挙動はELデバイスにおいても観察される : C1及びC2は始めから緑色発光を示し（ $\lambda_{\text{max}}$  約520 nm）、ポリマーP1 ~ P4は青色ELを有

する ( $\lambda_{\max}$  約460nm)。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

Pct/EP 99/06422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G61/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 313 127 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY) 19 November 1997 (1997-11-19) example 24 claim 1	1-10
X	WO 97 05184 A (DOW CHEMICAL CO) 13 February 1997 (1997-02-13) cited in the application Page 14, Equation 4, 5 -/-	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1999

Date of mailing of the international search report

26/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 051 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paalman, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06422

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KREYENSCHMIDT M ET AL: "THERMALLY STABLE BLUE-LIGHT-EMITTING COPOLYMERS OF POLY(ALKYLFLUORENE)" MACROMOLECULES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, vol. 31, no. 4, page 1099-1103 XP000732910 ISSN: 0024-9297 Page1100, Table 1, exp. 5, 6, 7	1,2,4,7, 9
A	US 5 777 070 A (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) examples 2,3	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06422

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 2313127	A	19-11-1997	JP	10036487 A	10-02-1998
			US	5807974 A	15-09-1998
WO 9705184	A	13-02-1997	US	5708130 A	13-01-1998
			CN	1192223 A	02-09-1998
			EP	0842208 A	20-05-1998
			JP	11510535 T	14-09-1999
			US	5962631 A	05-10-1999
US 5777070	A	07-07-1998	WO	9920675 A	29-04-1999

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA

(72)発明者 ベッカー, ハインリヒ

ドイツ連邦共和国デー61479 グラース  
ヒュッテン, ツーム・タルブリック 30

(72)発明者 クロイダー, ヴィリ

ドイツ連邦共和国デー55126 マイנטツ,  
セルトリウスリング 13

Fターム(参考) 3K007 AA01 AB04 EB00

4J032 CA03 CA12 CA43 CB04 CC01

CD02 CG01

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

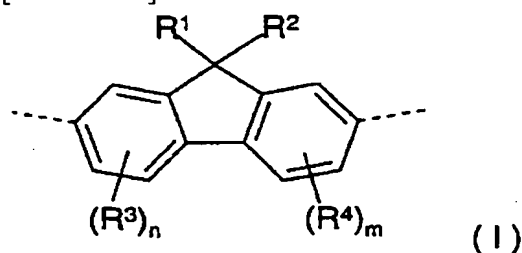
CLAIMS

---

[Claim(s)]

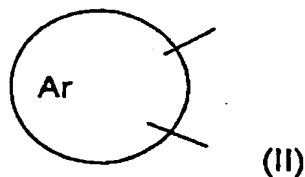
[Claim 1] Bottom type (I)

[Formula 1]



or [ the inside of a formula, and / that R1 and R2 are the same ] -- or -- differing -- \*\*\*\* -- hydrogen, and C1 - C22-alkyl -- They are C2 - C20-hetero aryl, C5 - C20-aryl, F and Cl, or CN. In that case the above-mentioned alkyl group He can have ramification or no branch, or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ] Moreover, O, S, C=O, COO, N-R5 or a simple aryl group can permute, and one or more substituents R3 can permute the above-mentioned aryl group in that case. R3 and R4 or [ being the same ] -- or -- differing -- \*\*\*\* -- C1 - C22-alkyl, and C2 - C20-hetero aryl -- They are C5 - C20-aryl, F, Cl, CN and SO three R5, or NR five R6. In that case the alkyl group concerned He can have ramification or no branch, or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ] Moreover, O, S, C=O, COO, N-R5 or a simple aryl group can permute and one or more non-aromatic substitution radicals R3 can permute the above-mentioned aryl group in that case. R5 and R6 Or it differs and they are H, C1 - C22-alkyl, C2 - C20-hetero aryl, and C5 - C20-aryl. or [ being the same ] -- the alkyl group concerned in that case He can have ramification or no branch, or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ] Moreover, O, S, C=O, COO, N-R5 or a simple aryl group -- it can permute -- that case -- the above-mentioned aryl group -- one or more non-aromatic substitution radicals R3 -- it can permute -- and -- m and n -- respectively -- integers 0, 1, and 2 or 3 -- it is -- everything but the structural unit expressed -- bottom type (II)

[Formula 2]



It is a conjugation polymer also including the structural unit expressed with (Ar being the aromatic series conjugation system of monocycle \*\*\*\*\* which has 5-20 carbon atoms among a formula, and nitrogen, oxygen, or sulfur being able to permute one or more carbon atoms, and choosing the joint so that it may be formed to the main polymer chain at the include angle which is not equal to 180

degrees).

[Claim 2] The polymer according to claim 1 R1 and R2 are equal as for both sides, and they are not [ polymer ] hydrogen or chlorine. [Claim 3] The polymer according to claim 1 R1 differs from R2 mutually, and they are not [ polymer ] hydrogen. [Claim 4] The polymer according to claim 1 m and whose n are an integer 0 or 1.

[Claim 5] The polymer according to claim 1 whose include angle to the main polymer chain is less than 120 degrees.

[Claim 6] The polymer according to claim 5 whose include angle to the main polymer chain is less than 90 degrees.

[Claim 7] the structural unit as which the polymer according to this invention is expressed in a formula (II) -- random -- periodic -- alternation -- or a block -- at least one-mol % -- the polymer of one publication of included claim 1-6.

[Claim 8] The polymer of one publication of claim 1-7 in which the polymer according to this invention includes the repeating unit expressed with a formula (I) and (II) 10 - 10000.

[Claim 9] Use of the polymer of one publication of claim 1-8 as an organic semiconductor and/or an electroluminescence ingredient.

[Claim 10] The electroluminescence device containing the polymer of one publication of claim 1-8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

The considerable industrial need about the large area solid-state light source for many applications in the field, the display screen technique, and lighting technology of a display component mainly exists. Now, the requirements about these light sources cannot be completely filled with an existing technique.

[0002]

As what is replaced with a conventional display component and lighting, it is an incandescent lamp, The electric-discharge lamp and the non-spontaneous light type liquid crystal display component, the electroluminescence (EL) ingredient, and the device (LED), for example, light emitting diode, have already been used for a long time [ considerable ].

[0003]

everything but an inorganic electroluminescence ingredient and a device -- a low-molecular-weight organic electroluminescence ingredient and a device -- about 30 years -- having been well-known (for example, referring to US-A -3,172,862) -- as for said device, applicability was limited greatly.

[0004]

The electroluminescence device which contains the film of a conjugation polymer as a luminous layer (semi-conductor layer) is indicated by WO 90/13148 and EP-A-0 443 861. Many advantages that the device concerned can manufacture a flexible display that it is simple and cheaply by the large area are offered. In contrast with a liquid crystal display, since an electroluminescence display is a spontaneous light type, it does not need the additional light source back.

[0005]

Including at least one kind of conjugation polymer, the typical equipment according to WO 90/13148 is thin, and consists of the luminous layer of the gestalt of the polymer film (semi-conductor layer) of high density. A first contact layer contacts the first front face, and the second contact layer touches the semi-conductor layer concerned and also another field. when impressing electric field between two contact layers, a charge carrier introduces the polymer film of a semi-conductor layer into a semi-conductor layer -- having -- a first contact layer -- another layer -- comparing -- forward -- becoming -- a semi-conductor layer -- electromagnetism -- it has an exogenous (intrinsic) charge carrier low-concentration enough so that a line may be emitted. The polymer used with the device concerned is conjugated. The vocabulary a "conjugation polymer" means the polymer which has the electronic system delocalized along with the principal chain. A polymer semi-conductor property is given by the nonlocalized electron system, and the electronic system concerned can convey forward and/or the negative charge carrier who have high mobility.

[0006]

In order to use it by the EL element indicated by WO 90/13148, the polymer from which many differ very much has already been proposed. It is thought that especially the derivative of Pori (p-phenylenevinylene) (PPV) is suitable. Such a polymer is indicated by WO 98/27136. These polymers are suitable for especially the electroluminescence in a red spectral region from green. The polymer proposed in the spectral region of a bluish green color until now from blue is mainly a polymer which uses Polly p-phenylene (PPP) or the poly fluorene (PF) as the base. The polymer corresponding to it is EP-A-0 707 020 and WO. It is indicated by 97/05184 and WO 97/33323.

Although these polymers have already shown good EL property, development is hardly completed yet. **\*\***(ing), the polymer in the spectral region of a bluish green color also often shows gestalt instability from blue. For example, although many poly fluorenes show liquid crystallinity behavior or the behavior relevant to it and a film thin as the result and field formation are obtained, it is not suitable for manufacture of a homogeneous luminescence field. Moreover, it is tended to condense these polymers, and electroluminescence shifts them to a super-wavelength field by that cause in the format which is not desirable, and they have a bad influence on the life of an EL element.

[0007]

It was offering the polymer which has the morphological behavior which it **\*\***(ed), and the purpose of this invention was suitable for luminescence in the spectral region of blue and a bluish green color, and was improved by it and coincidence.

[0008]

a line typical in respect of the others which mainly include 2 and 7-fluorenyl unit in a surprising thing -- when the specific comonomer was incorporated into the conjugation polymer, it was discovered that a morphological property improves intentionally, without losing a very good application property (applicational properties) (compatibility for the luminescent color, the quantum yield of luminescence, and EL application). the same proposal -- M.Kreyenschmidt **\*\*** -- It is indicated by Macromolecules 1998 to depend, 31, and 1099, and the attempt which increases the gestalt stability of the poly fluorene accomplished by incorporating a comonomer there. However, the good result (related with morphology) was accepted only about the comonomer which bars conjugate. However, these active jamming causes a general problem (for example, a charge carrier's low mobility), when using the polymer concerned in an electronic application for EL device.

[0009]

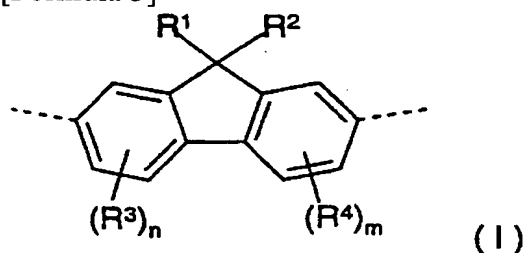
The polymer according to this invention includes the comonomer unit by which copolymerization was carried out at random or regularly, and is the comonomer unit concerned. The electronic conjugate one of the whole polymer is made possible and a polymer is made second to twist in the principal chain in the first place. For the purpose of this invention, when it is considered that the polymer which mainly includes 2 and 7-fluorenyl unit is a linear rod, the significant deviation from a straight line produces the vocabulary "the kink which met the principal chain" by the kink. That is, when it is considered that the axis of ordinate of 2 and 7-fluorenyl unit is a straight line, although these [ which adjoin a kink ] two units have 180 degrees (or 0 degree) of include angles in an intentionally different crossing, conjugate [ of the normal of; polymer ] is not blocked.

[0010]

This invention is a bottom type (I).

[0011]

[Formula 3]



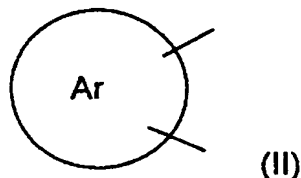
or [ the inside of a formula, and / that R1 and R2 are the same ] -- or -- differing -- **\*\*\*\*** -- hydrogen, and C1 - C22-alkyl -- They are C2 - C20-hetero aryl, C5 - C20-aryl, F and Cl, or CN. The above-mentioned alkyl group He can have ramification or no branch, or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ] Moreover, O, S, C=O, COO, N- R5 or a simple aryl group -- it can permute -- that case -- the above-mentioned aryl group -- one or more substituents R3 -- it can permute -- desirable -- R1 and R2 -- both sides -- it is the same and is the compound which are not hydrogen and chlorine. Furthermore, preferably, R1 differs from R2 mutually, and it is the compound which is not hydrogen. R3 and R4 or [ being the same ] -- or -- differing -- **\*\*\*\*** -- C1 - C22-alkyl, and C2 - C20-hetero aryl -- They are C5 - C20-aryl, F, Cl, CN and SO three R5, or NR five R6. The alkyl group concerned He can have ramification or no branch,



or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ]  
 Moreover, O, S, C=O, COO, N-R5 or a simple aryl group can permute and one or more non-aromatic substitution radicals R3 can permute the above-mentioned aryl group in that case. R5 and R6 Or it differs and they are H, C1 - C22-alkyl, C2 - C20-hetero aryl, or C5 - C20-aryl. or [ being the same ] -- the alkyl group concerned in that case He can have ramification or no branch, or it can instead be a cycloalkyl radical. Each two un-adjointing [ of the alkyl group concerned / CH ]  
 Moreover, O, S, C=O, COO, N-R5 or a simple aryl group can permute, one or more non-aromatic substitution radicals R3 can permute the above-mentioned aryl group in that case, and it reaches. m and n respectively -- integers 0, 1, and 2 or 3 -- it is -- desirable -- an integer 0 or 1 -- it is -- everything but the structural unit expressed -- a bottom type (II)

[0012]

[Formula 4]



It is related with a conjugation polymer also including the structural unit expressed with (Ar being the aromatic series conjugation system of monocycle \*\*\*\*\* which has 5-20 carbon atoms among a formula, and nitrogen, oxygen, or sulfur being able to permute one or more carbon atoms, and choosing the joint so that less than 120 degrees of include angles of less than 90 degrees may be equally formed especially in 180 degrees preferably to the main polymer chain).

[0013]

Especially the radical Ar (aromatic series) for which are suitable is a radical which also produces spatial torsion of the main polymer chain besides the above-mentioned kink. It is attained when three independent polymers connected by two continuous kinks cannot be located in a flat surface (\*\*\*\*\*, dihedral angle intentionally exceeding 0 degree).

[0014]

the structural unit which the polymer according to this invention is a block periodically by turns at random, and is expressed with a formula (II) (one or more kinds -- it differs) -- at least one-mol % -- desirable -- two-mol % - 50-mol % -- it contains.

[0015]

The desirable structural unit expressed with a formula (II) is chosen from the structure of the aromatic series in which the shortest association between joints contains an equal number of atoms (or 0) combined mutually, or heterocycle type aromatic series.

[0016]

the structural unit expressed with a formula (II) -- especially -- desirable -- following monomer: -- namely, -- Benzene derivative; which sets at least to 1 and 2- and is incorporated into a polymer 1, 2, -, 2, and 3- or 1, naphthalene derivative that sets at least to 7- and is incorporated into a polymer;

1, 2-, 2, 3, -, 1, 7- or 2, anthracene derivative that sets at least to 9- and is incorporated into a polymer;

1, 2, -, 1, 8-, 1, 9 and 2, 3-, 2, 5, -, 2, 10-, 3, 4, -, 3, 6-, 3, 9 and 4, 5- or 9, phenanthrene derivative that sets at least to 10- and is incorporated into a polymer;

2 and 2'- or 2, biphenyl derivative that sets at least to 4'- and is incorporated into a polymer;

It is guided from o-terphenyl derivative which sets 4 or 4" at least to -, and is incorporated into a polymer.

[0017]

The polymer according to this invention is a copolymer which consists of the structural unit expressed with a formula (I) and (II) preferably. In the further mode of this invention, the polymer according to this invention can also include a different structural unit expressed with a formula (I) and/or (II). Furthermore, a copolymer can also include other different structures from a structural unit (I) and (II) preferably. As such further monomer, there is a 1 and 4-phenylene and 4, and 4'-

biphenyl, and if it is a request, they can also carry desirable C1 without ramification or a branch - a C22-alkyl group, or - alkoxy group for a substituent, for example.

[0018]

the polymer according to this invention -- general -- 10-10000 -- desirable -- 10-5000 -- especially -- desirable -- 50-5000 -- it has the repeating unit of 50-1000 preferably very especially.

[0019]

Especially preferably, n is the polymer of m and 0, and as R1 and R2 already specified, and both sides are alkylation radicals or were already specified, an alkylation radical and R2 are the polymers by which both sides are aryl substituents or R1 is equivalent to an aryl substituent.

[0020]

The structural unit of a formula (II) is preferably guided from 1, 2-phenylene, 2, and 2'-biphenylene or 4, and 4"-o-terphenylene.

Synthesis of the polymer according to this invention can be carried out by extensive various reactions. However, it is a desirable uniform C-C coupling reaction, for example, Suzuki.

Condensation and Stille condensation are desirable. In this context, the vocabulary "a uniform C-C coupling reaction" means what the location of the reactant radical which has association to a polymer in a corresponding monomer opts for. It is fully especially attained by the above-mentioned reaction which is very suitable for altitude on account of a clean process. Moreover, coupling (Yamamoto coupling) of a halogenated-aromatics compound by which the catalyst was carried out by nickel or palladium is also suitable. By contrast, since an oxidation process (for example, oxidative coupling using Fe (III) salt) generates association which is not fully specified, its fitness is low.

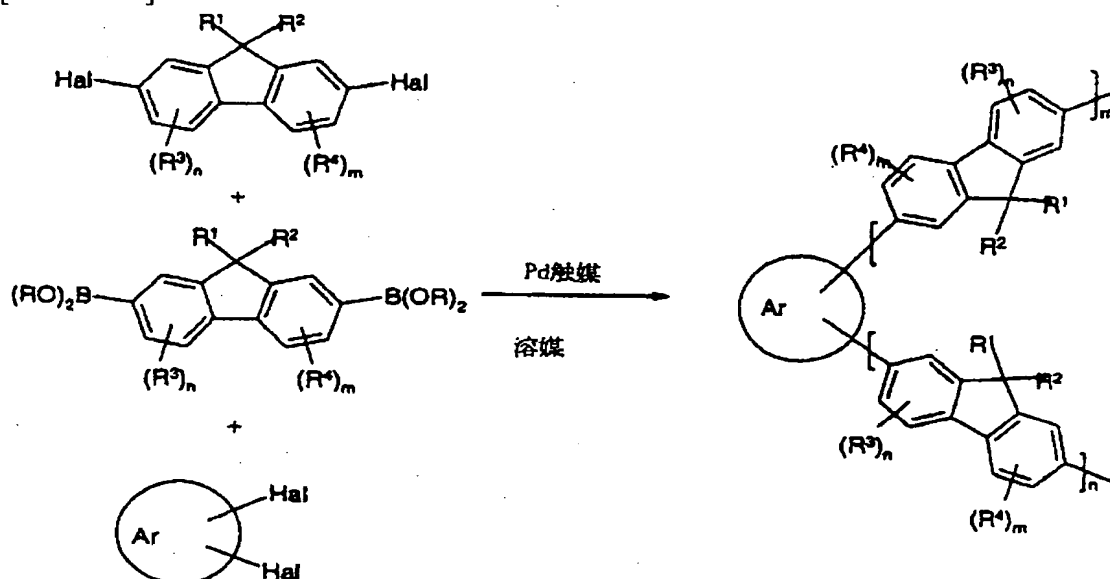
[0021]

When a monomer is preferably chosen based on the above-mentioned explanation, they are the bis-halogen derivative with which the compound expressed with :type (I) and (II) corresponds, a bis-pseudohalogen derivative (namely, setting in the semantics of this invention for example, bis-triflate, a bis-nona freight, or bis-tosylate), a bis-boric acid derivative, a bis-SUTANETO derivative, a mono-halo mono-boric acid derivative, and a mono-halo mono-SUTANETO derivative.

[0022]

Composition of the polymer according to this invention is the following schemes 1. : [0023]

[Formula 5]



Be alike is explained.

[0024]

The polymerization by Suzuki coupling is shown in the scheme 1. It is pointed out clearly that the scheme concerned is only one mere possible mode. Of course, other combination of a boric acid derivative, and a halogen/pseudohalogen can be performed. A Stille polymerization can be similarly performed using a corresponding tin compound.

[0025]

As a Suzuki polymerization is the following, it should be performed. : That is, the monomer (and monomer of the addition containing the activity residue which corresponds if it is a request) which uses a formula (I) and the structural unit of (II) as the base is made to react in an inert solvent in the temperature of 0 degree-C - 200 degree C under existence of a palladium content catalyst.

[0026]

Here, all the monomers used are boric acid functional groups as a whole. Pair Having the ratio which was able to take the balance with the altitude of a halogen functional group or a pseudohalogen functional group must be guaranteed. Furthermore, it may be advantageous by carrying out end KYAPU with a monofunctional reagent to remove the superfluous reactant radical of arbitration in the end of a reaction.

[0027]

In order to perform the above-mentioned reaction with boric acid (boric acid ester), an aromatic series boron compound, The palladium catalyst of an aromatic series halogenated compound, a base, and the amount of catalysts underwater Or it puts in preferably into the mixture of water and one or more kinds of inactive organic solvents. or the inside of one or more kinds of inactive organic solvents -- 1 hour - 200 hours -- desirable -- 5 hours - 150 hours -- especially -- desirable -- 24 hours - 120 hours and 0 degree-C - 200 degree C -- desirable -- 30 degree-C - 170 degree C -- especially -- desirable -- 50 degree-C - it especially agitated at 60 degree-C - 120 degree C preferably 150 degree C. It may also be advantageous to carry out measuring supply of the monomer (for example, bis-boric acid derivative) of one type, and to adjust molecular weight slowly, by the batch process, in succession over long duration. a rough product -- this contractor -- well-known -- the suitable approach for each polymer, for example, repetitive reprecipitation, -- or it can refine also with dialysis.

[0028]

For example, the suitable organic solvent for the explained process The ether, for example, diethylether, dimethoxyethane, diethylene-glycol wood ether, A tetrahydrofuran, dioxane, dioxolane, diisopropyl ether, and t-butyl methyl ether, A hydrocarbon, for example, a hexane, an isohexane, a heptane, a cyclohexane, Toluene and a xylene, alcohol, for example, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, ethylene glycol, 1-butanol, 2-butanol and t-butanol, a ketone, for example, an acetone, ethyl methyl ketone, and isobutyl methyl ketone, They are an amide, for example, dimethylformamide, dimethylacetamide and N-methyl pyrrolidone, nitril, for example, an acetonitrile, propionitrile, butyronitriles, and those mixture.

[0029]

A desirable organic solvent The ether, for example, dimethoxyethane, diethylene-glycol wood ether, A tetrahydrofuran, dioxane, diisopropyl ether, and t-butyl methyl ether, A hydrocarbon, for example, a hexane, a heptane, a cyclohexane, toluene, and a xylene, Alcohol, for example, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, They are 1-butanol, 2-butanol, t-butanol and ethylene glycol, a ketone, for example, ethyl methyl ketone, and isobutyl methyl ketone, an amide, for example, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidones, and those mixture.

[0030]

Especially desirable solvents are the ether, for example, dimethoxyethane, and a tetrahydrofuran, a hydrocarbon, for example, a cyclohexane, toluene and a xylene, alcohol, for example, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, t-butanol, and those mixture.

[0031]

By the desirable strange method, water and one or more kinds of solvents are especially used in the explained process. As an example, there are mixture of water and toluene, mixture of water, toluene, and a tetrahydrofuran, and mixture of water, toluene, and ethanol.

[0032]

The alkoxide of the acetate of the carbonate of the hydroxide of alkali metal and an alkaline earth metal, alkali metal, and an alkaline earth metal, an alkali-metal hydrogencarbonate, alkali metal, and an alkaline earth metal, alkali metal, and an alkaline earth metal, and for a start, the bases preferably used in the process concerned are the second and a tertiary amine, and are the carbonate of the hydroxide of alkali metal and an alkaline earth metal, alkali metal, and an alkaline earth metal, and

an alkali-metal hydrogencarbonate especially preferably.

[0033]

Bases are an alkali-metal hydroxide, for example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, alkali-metal carbonate and an alkali-metal hydrogencarbonate, for example, a lithium carbonate, a sodium carbonate, and potassium carbonate especially preferably.

[0034]

a base -- this approach -- criteria [ radical / boron ] -- carrying out -- desirable -- 100 - 1000-mol % -- especially -- desirable -- 100 - 500-mol % -- very much -- especially -- desirable -- 150 - 400-mol % -- especially -- 180 - 250-mol % -- it comes out comparatively and is used.

[0035]

a palladium catalyst -- a palladium metal, palladium (0) or the (II) compound, and \*\*\*\*\* -- a phosphine ligand is included preferably. For example especially, preferably, the two components can form Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, or a compound can be separately used for them.

[0036]

A suitable palladium component For example, a palladium compound, for example, palladium keto NETO, Palladium acetylacetonate, nit RIOPA radium halide, olefin palladium halide, Palladium halide, allyl compound palladium halide, and palladium bis-carboxylate, Preferably Palladium keto NETO, palladium acetylacetonate, Screw-eta<sup>2</sup>-olefin palladium dihalide, palladium (II) halide, An eta<sup>3</sup>-allyl compound palladium halide dimer and palladium bis-carboxylate, Preferably very especially Screw (JIBEN zylidene acetone) palladium (0) [Pd(dba)<sub>2</sub>], Pd(dba)<sub>2</sub>CHCl<sub>3</sub>, palladium bisacetylacetonate, Screw (benzonitrile) palladium dichloride, PdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, dichlorobis (dimethyl sulfoxide) palladium (II), They are screw (acetonitrile) palladium dichloride, palladium (II) acetate, palladium (II) propionate, palladium (II) BUTANOETO, and (1c and 5c-cyclo OKUTA dienyl) palladium dichloride.

[0037]

The catalyst used can also be palladium of the metal gestalt only called palladium below, can also be the palladium which is on the palladium of a colloid gestalt or a powder gestalt, or a base material preferably, for example, activated carbon top palladium, aluminum oxide top palladium, barium-carbonate top palladium, barium-sulfate top palladium, aluminum silicate top palladium, for example, a montmorillonite, SiO<sub>2</sub> top palladium, and calcium-carbonate top palladium, and has 0.5 - 10% of the weight of a palladium content in each \*\*\*\*. Especially, preferably, it is a palladium [ of a powder gestalt ], activated carbon top palladium, and barium-carbonate top and/or calcium-carbonate top palladium, and barium-sulfate top palladium, and has 0.5 - 10% of the weight of a palladium content in each \*\*\*\*. It is activated carbon top palladium which especially has 5 - 10% of the weight of a palladium content preferably.

[0038]

a palladium catalyst -- criteria [ radical / halogen ] -- carrying out -- 0.01 - ten-mol % -- desirable -- 0.05 - five-mol % -- especially -- desirable -- 0.1 - three-mol % -- it is especially preferably used by % of the 0.1 - 1.5-mol approach of coming out comparatively and following this invention.

[0039]

or [ for example, / that the ligands suitable for this approach are a phosphine, for example, trialkylphosphine, tricyclo alkylphosphine, and a thoria reel phosphine, and three substituents on phosphorus are the same in that case ] -- or it can differ and can be a chiral or achiral, and one or more of the ligands can combine the phosphorus machine of two or more phosphines, and the parts of the association concerned can also be one or more metal atoms.

[0040]

The example of the phosphine which can be used in the process currently explained on these specifications is a trimethyl phosphine, tributyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, triphenyl phosphine, a tritoyl phosphine, and tris. -(4-dimethylamino phenyl)- It is a phosphine, screw (diphenyl phosphino) methane, 1, 2-screw (diphenyl phosphino)-ethane, 1, and 3-screw (diphenyl phosphino) propane and 1, and 1'-screw (diphenyl phosphino) ferrocene.

[0041]

For example, other suitable ligands are diketone, for example, an acetylacetone, an octafluoro acetylacetone and t-amine, for example, a trimethylamine, triethylamine, tree n propylamine, and a

triisopropyl amine.

[0042]

a desirable ligand -- a phosphine and diketone -- it is a phosphine especially preferably.

Very especially a desirable ligand is a triphenyl phosphine, 1, 2-screw (diphenyl phosphino)-ethane, 1, and 3-screw (diphenyl phosphino) propane and 1, and 1'-screw (diphenyl phosphino) ferrocene, and is especially triphenyl phosphine.

[0043]

Moreover, the water-soluble ligand containing the polyether radical which has a sulfonate, a sulfonic group, carboxylate, a carboxylic-acid radical, phosphonate, a phosphonic acid radical, phosphonic acid, a phosphonium radical, a pel alkylammonium radical, hydroxyl, and/or suitable chain length, for example is also suitable for this approach.

[0044]

The desirable class of a water-soluble ligand is the phosphine permuted by the above-mentioned radical. For example, trialkylphosphine, tricyclo alkylphosphine, and a thoria reel phosphine, A dialkyl aryl phosphine, an alkyl diaryl phosphine, and a hetero aryl phosphine, They are a TORIPRIJIRU phosphine and trifurylphosphine. In that case for example, three substituents on phosphorus Or it differs and they are a chiral or achiral. or [ being the same ] -- one or more of the ligands The phosphorus machine of two or more phosphines is combinable. The part of the association concerned One or more metal atoms, It can also be HOSUFITTO, \*\* phosphinate and phosphonous acid ester, HOSUHORU, and dibenzo HOSUHORU, and can also be the cyclo compound, oligo compound, and polycyclic compound containing a phosphorus atom.

[0045]

a ligand -- criteria [ radical / aromatic series halogen ] -- carrying out -- 0.1 - 20-mol % -- desirable -- 0.2 - 15-mol % -- especially -- desirable -- 0.5 - ten-mol % -- it is especially preferably used by this approach at 1 - six-mol % of a rate. If it is a request, the mixture of two or more sorts of different ligands can also be used.

[0046]

Especially the advantageous mode of the Suzuki strange method of this approach is explained in low-molecular-weight [ in / for example / WO 94/10105, EP-A-679 619, WO-A-694 530, and PCT/EP 96/03154 ] coupling taken in by this specification as reference.

[0047]

A Stille polymerization makes the monomer (and monomer of the addition containing the activity residue which corresponds if it is a request) which uses as the base : (I), i.e., a formula, which should be performed by [ as being the following ], and the structural unit of (II) react in an inert solvent in the temperature of 0 degree-C - 200 degree C under existence of a palladium content catalyst. Here, all the monomers used are organic tin functional groups as a whole. Pair It must be guaranteed that have the ratio which was able to take the balance with the altitude of a halogen functional group or a pseudohalogen functional group, and an advanced polymerization is attained. Furthermore, it may be advantageous by carrying out end KYAPU with a monofunctional reagent to remove the superfluous reactant radical of arbitration in the end of a reaction.

[0048]

This reaction is outlined by for example, J.K.Stiile, Angew.Chemie Int.Ed.Engl.1986, 25, and 508. In order to perform the process concerned, preferably an aromatic series tin compound and an aromatic series halogenated compound the inside of one or more kinds of inactive organic solvents -- putting in -- 1 hour - for 200 hours desirable -- 5 hours - 150 hours -- especially -- desirable -- 24 hours - 120 hours and 0 degree C - 200 degree C -- desirable -- 30 degree-C - 170 degree C -- especially -- desirable -- 50 degree-C - it especially agitated at 60 degree-C - 120 degree C preferably 150 degree C. It may also be advantageous to carry out measuring supply of the monomer (for example, bis-SUTANIRU derivative) of one type, and to adjust molecular weight slowly, by the batch process, in succession over long duration. a rough product -- this contractor -- well-known -- the suitable approach for each polymer, for example, repetitive reprecipitation, -- or it can refine also with dialysis.

[0049]

The organic solvent suitable for the above-mentioned process For example, the ether, for example,

diethylether, Dimethoxyethane, diethylene-glycol wood ether, a tetrahydrofuran, Dioxane, dioxolane, diisopropyl ether, and t-butyl methyl ether, A hydrocarbon, for example, a hexane, an isohexane, a heptane, a cyclohexane, Benzene, toluene and a xylene, and alcohol, for example, a methanol, Ethanol, 1-propanol, 2-propanol, ethylene glycol, 1-butanol, 2-butanol and t-butanol, and a ketone, for example, an acetone, They are ethyl methyl ketone and isobutyl methyl ketone, an amide (DMF), for example, dimethylformamide, dimethylacetamide and N-methyl pyrrolidone, nitril, for example, an acetonitrile, propionitrile, butyronitriles, and those mixture.

[0050]

Desirable organic solvents are the ether, for example, dimethoxyethane, diethylene-glycol wood ether, a tetrahydrofuran, dioxane and diisopropyl ether, a hydrocarbon, for example, a hexane, a heptane, a cyclohexane, benzene, toluene and a xylene, alcohol, for example, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol and ethylene glycol, a ketone, for example, ethyl methyl ketone, and an amide, for example, DMF.

[0051]

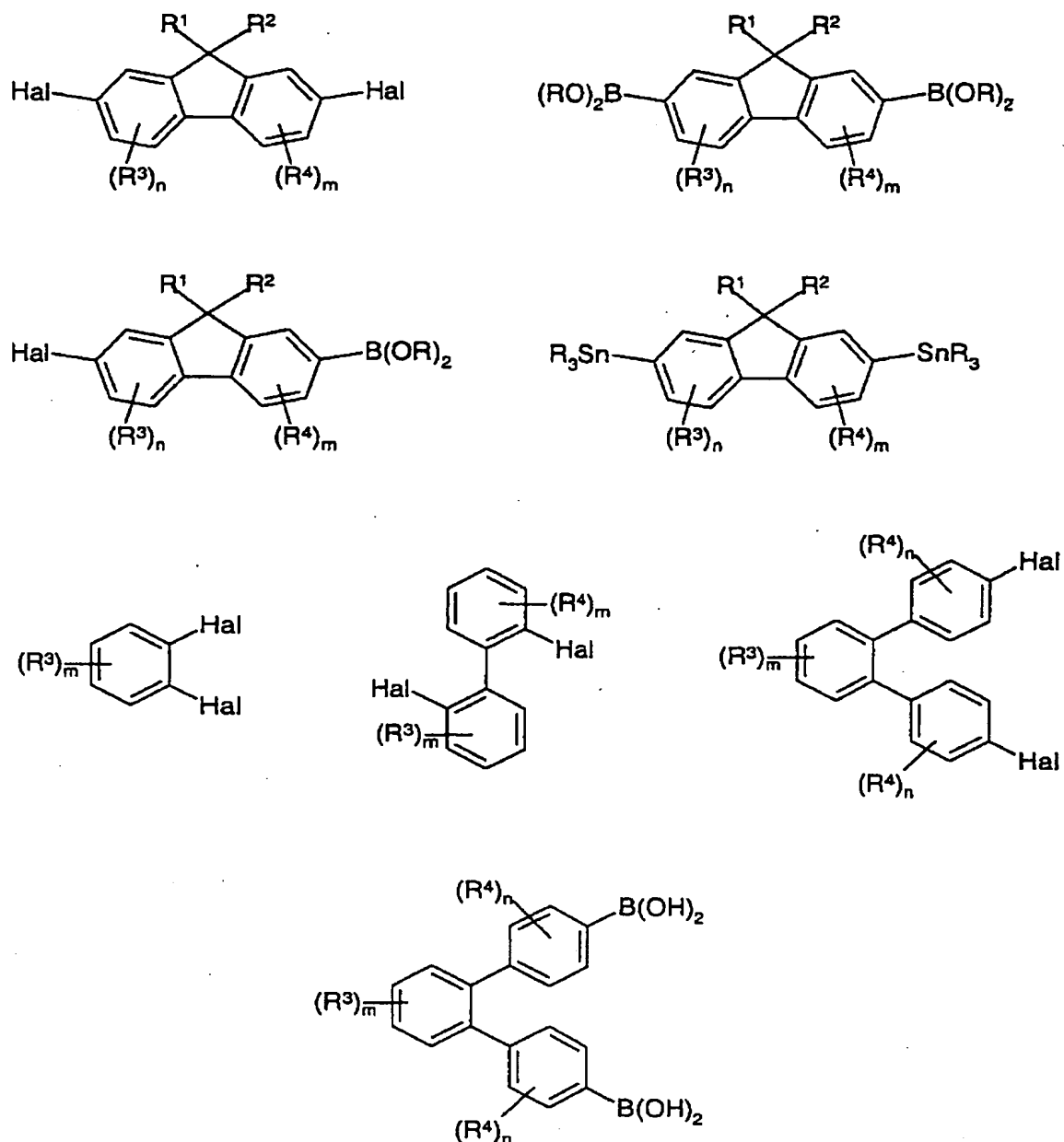
Especially a desirable solvent is an amide and DMF very especially preferably.

Palladium and a phosphine component should be chosen like the explanation about a Suzuki strange method.

[0052]

Are shown and the example of a monomer is in the following schemes 2. : [0053]

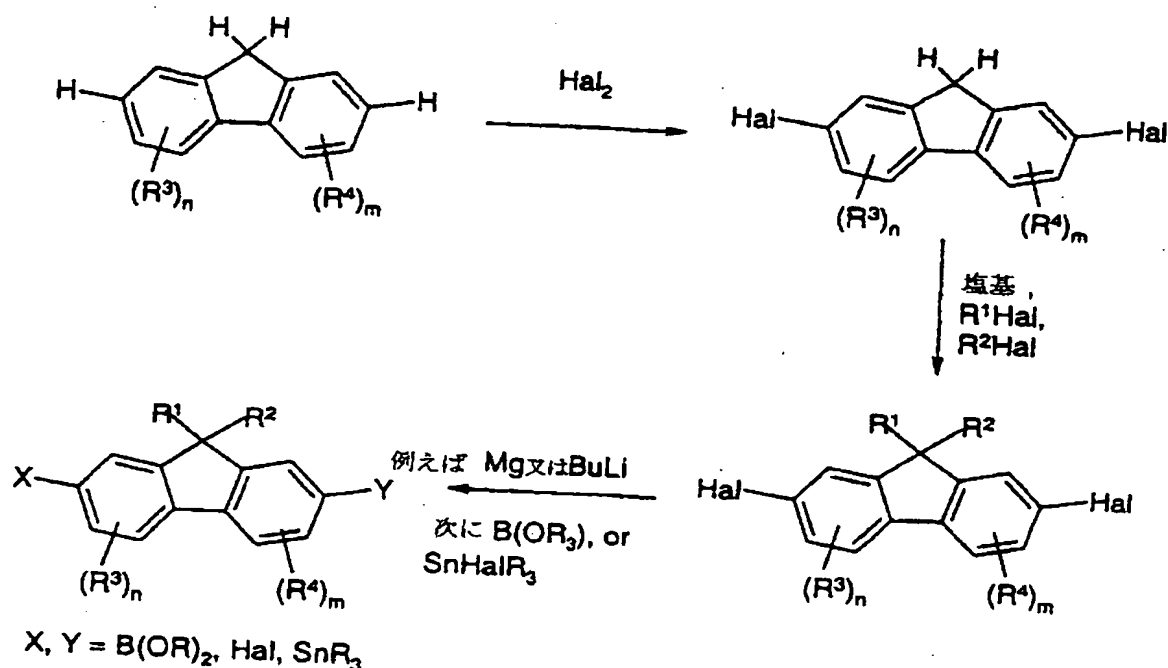
[Formula 6]



A suitable monomer is :A9 and 9-dialkyl fluorene monomer compoundable as indicated by the following schemes 3. : This type of monomer is compoundable like the following schemes 3. :

[0054]

[Formula 7]



A simple fluorene derivative is halogenated according to the above-mentioned scheme.  $m$  and  $n = 0$  are equivalent to halogenation of a fluorene. 2 and 7-dibromo fluorene is marketed (for example, Aldrich). then, the thing which it deprotonates first and is done for nucleophilic substitution by the suitable alkyl halide for a degree -- the 9th place -- or [ two / being the same ] -- or two different alkyl chains can be introduced. It can be performed according to the explanation indicated by WO 97/05184 and WO 97/33323.

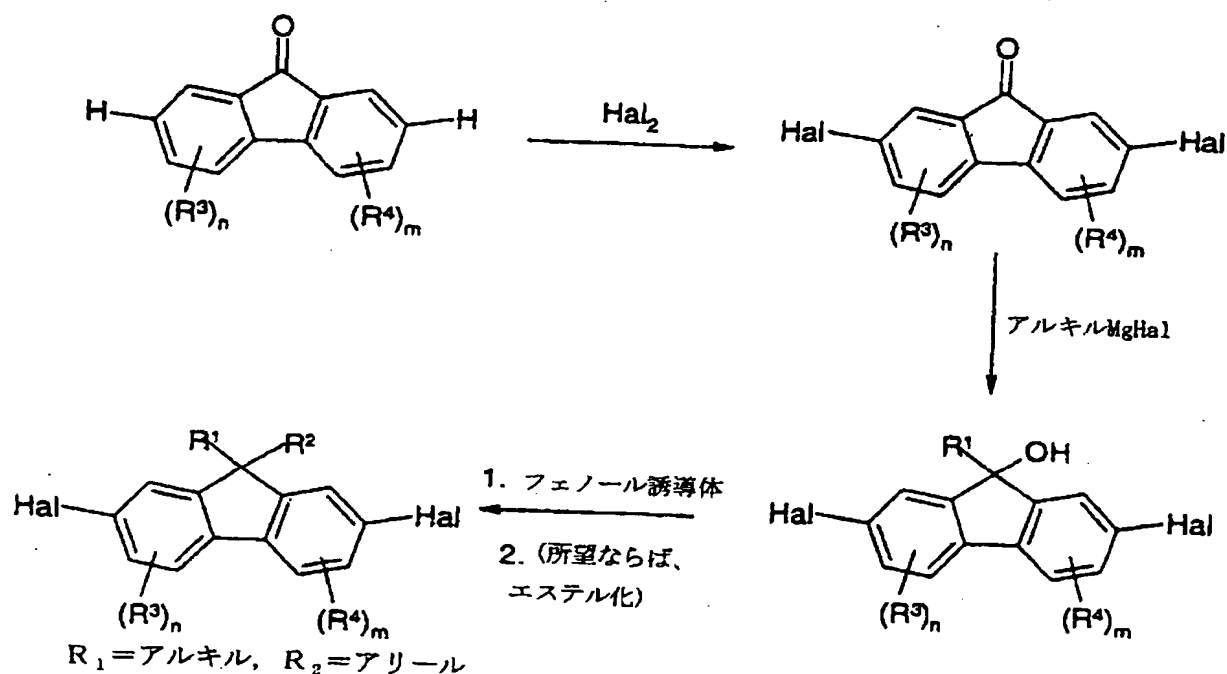
[0055]

The obtained compound (bis-halo fluorene compound) can be used as a monomer as it is. A mono-halo fluorene mono-boric acid derivative or mono-halo fluorene MONOSUTANETO can be obtained by the stoichiometry which it can be made to be able to react further (metalization by making it react with borate or trialkyl tin halide), and can obtain further monomer; i.e., fluorene bis-boric acid derivative, and fluorene bis-SUTANETO, or corresponds. The reaction of these latters can be performed by the standard approach currently explained by WO 98/27136.

B) 9-alkyl-9-aryl fluorene monomer: This type of monomer can be carried out like the following schemes 4, and can be compounded. : [0056]

[Formula 8]





A simple fluorene derivative is halogenated according to the above-mentioned scheme.  $m$  and  $n = 0$  are equivalent to halogenation of a fluorene. 2 and 7-dibromo fluorene is marketed, for example (for example, Aldrich). Then, an alkyl chain can be introduced by the standard Grignard reaction. It is explained by Organikum (15th Edition, 1977, p.253), and can be made and performed.

[0057]

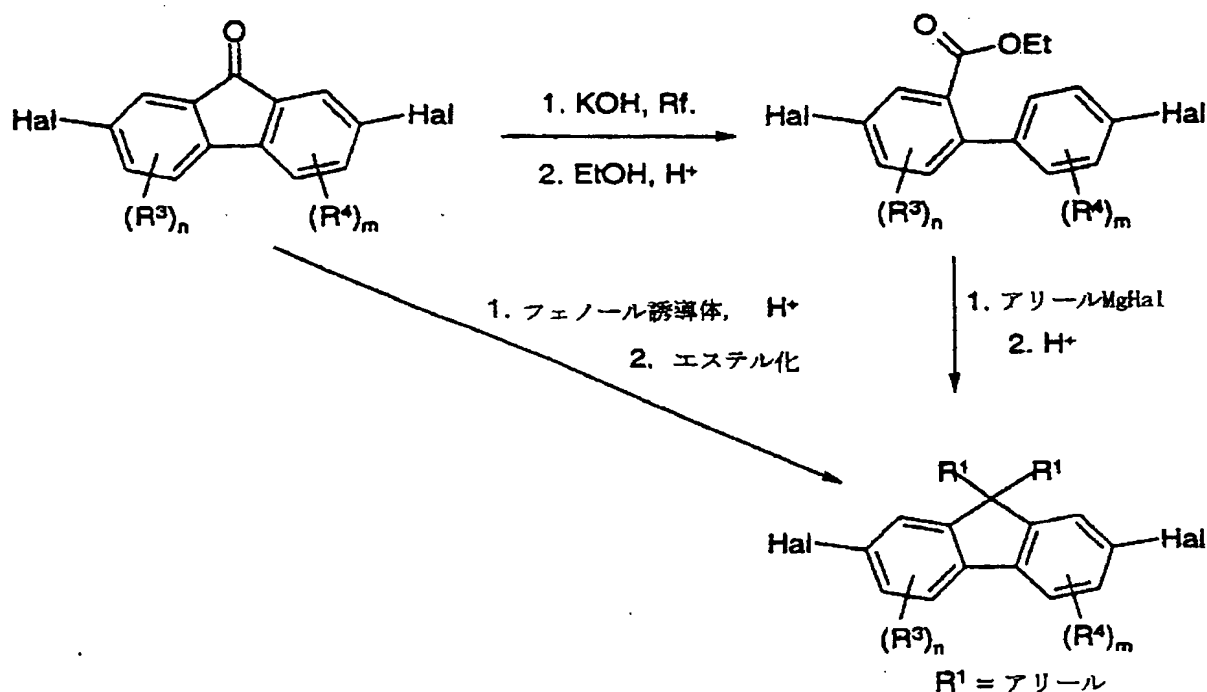
Then, a phenol derivative can be added with an acid catalyst. It is possible like the explanation in WO 92/07812. Next, the obtained compound can be esterified if it is a request. It can be performed for example, by the Williamson method (Organikum, 15th Edition, 1977, p.253).

[0058]

As described above about 9 and 9-dialkyl fluorene monomer, it can be made to be able to react further and a corresponding fluorene bis-boric acid derivative, fluorene bis-SUTANETO, a mono-halo fluorene mono-boric acid derivative, or mono-halo fluorene MONOSUTANETO can also be obtained.

C) 9 and 9-diaryl fluorene monomer: For example, according to two paths shown in the following schemes 5, this type of monomer is compoundable. : [0059]

[Formula 9]



bis-halogenation full -- me -- non, a 4 and 4'-dihalo biphenyl-2-carboxylate derivative can be obtained as an intermediate product by leaving a derivative (referring to the explanation about a scheme 4), carrying out ring breakage and then esterifying by the base, first. Next, it is made to react with an aryl Grignard reagent, and these compounds can be made to convert to a desired fluorene monomer by carrying out acid cyclization continuously. as an exception method -- bis-halogenation full -- me -- non, according to WO 92/07812, the direct reaction of the derivative can be carried out to a phenol derivative, and it can be made to convert to a desired fluorene monomer according to esterification continuously As described above about 9 and 9-dialkyl fluorene monomer, it can be made to be able to react further and a corresponding fluorene bis-boric acid derivative, fluorene bis-SUTANETO, a mono-halo fluorene mono-boric acid derivative, or mono-halo fluorene MONOSUTANETO can also be obtained here.

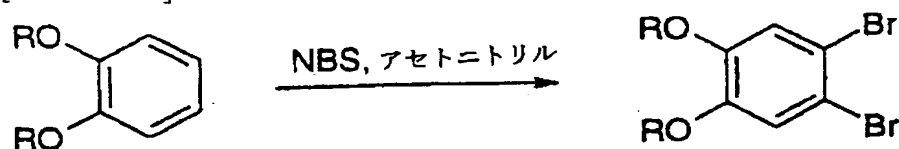
D) Monomer which uses as the base the structural unit expressed with a formula (II): As already explained, the requirements over a corresponding monomer are fulfilled by many structural units. Some composition of these classes of a compound is considered as an example here. However, since many of these compounds (or those simple derivatives) are already explained to the detail in the reference of organic synthesis, composition of this type of further compound is the usual work for this contractor. (a) Composition of the monomer which gives 1 and 2-phenylene structural unit: o-dibromo benzene marketed can also be used as a comonomer, unless it expects the problem of the solubility in a polymer and a rate is set up not much highly. the thing (at least fine chemical) of marketing with those same simple derivatives -- or it is prepared easily.

[0060]

The derivative containing a mainly comparatively long alkyl chain or an alkoxy chain is suitable in respect of good solubility. The following schemes 6 have shown composition of the class of this type of compound as an example.

[0061]

[Formula 10]



A pyrocatechol diether can be prepared by esterifying simply by the desirable substituent of

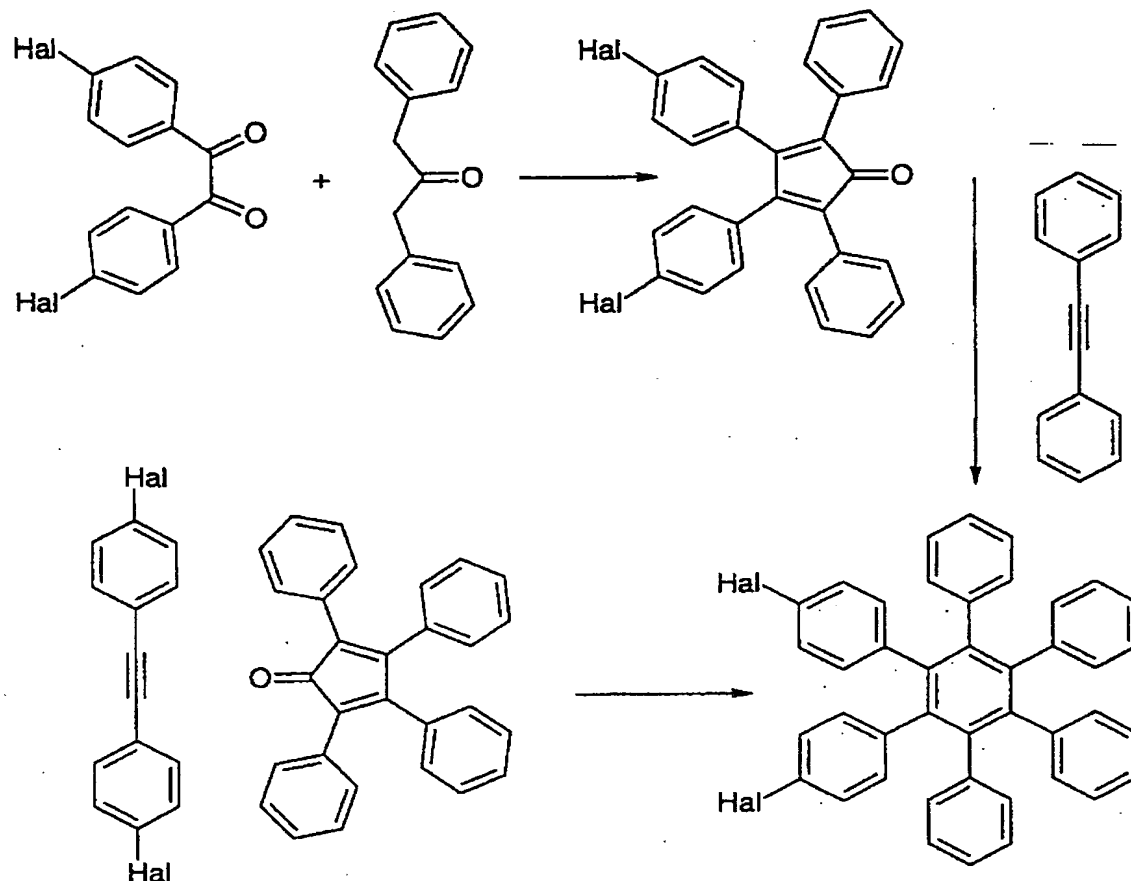
arbitration. If a pyrocatechol diether is brominated using N-BUROMOSUKUSHINIMIDO in an acetonitrile (by corresponding stoichiometry), corresponding 4 and 5-dibromo pyrocatechol diether will be obtained very easily.

[0062]

As described above about 9 and 9-dialkyl fluorene monomer, it can be made to be able to react further and a corresponding pyrocatechol bis-boric acid derivative, pyrocatechol vista NETO, a mono-halo pyrocatechol mono-boric acid derivative, or mono-halo pyrocatechol MONOSUTANETO can also be obtained here.

(b) Composition of the monomer which gives 4 or 4" of -o-terphenylene structural units: The clear approach for obtaining these compounds easily is making 1 and 2-dissymmetry hexa phenylbenzene derivative generate simply. The synthetic path is shown in the following schemes 7. : [0063]

[Formula 11]



The cycloaddition (CO \*\*\*\*s in coincidence) which leaves commercial tetra-SHIKURON and corresponding 4 and 4'-dihalo tolan is possible, or the reverse path which prepares first dihalo tetra-SHIKURON which leaves a commercial precursor (4,4'-dihalo bibenzyl or diphenyl acetone), and corresponds, and then cyclizes it using commercial tolan is possible.

[0064]

As described above about 9 and 9-dialkyl fluorene monomer, it can be made to be able to react further here and corresponding bis-boric acid derivative, vista NETO, mono-halo mono-boric acid derivative, or mono-halo mono-SUTANETO can also be obtained.

[0065]

As mentioned above, it was shown that the monomer converted preferably to the polymer which follows this invention by the describing [ above ] polymerization method can come to hand easily. Thus, especially the obtained polymer very especially is suitable as an electroluminescence ingredient as an organic semiconductor.

[0066]

For the purpose of this invention, the vocabulary an "electroluminescence ingredient" means the

ingredient which can be used as a barrier layer in an electroluminescence device. The "barrier layer" means that it can emit light when the layer concerned carries out the seal of approval of the electric field (luminous layer), and/or the layer concerned raises impregnation and/or transportation of forward and/or negative charge (a charge impregnation layer or charge transportation layer).

[0067]

It \*\* and this invention relates also to using the polymer which follows this invention as an organic semiconductor as an electroluminescence ingredient.

In order to use as an electroluminescence ingredient, generally the polymer according to this invention is used for this contractor by immersion or spin coating to a substrate by the very ordinary well-known approach with a film gestalt.

[0068]

It is related also with the electroluminescence device containing one or more kinds of polymers to which it \*\*, and this invention has one or more barrier layers, and at least one of the barrier layers of those follows this invention. The barrier layers concerned can be a luminous layer, a transportation layer, and/or a charge impregnation layer.

[0069]

The general configuration (construction) of such an electroluminescence device is indicated by US-A -4,539,507 and US-A -5,151,629. The electroluminescence device containing a polymer is indicated by WO 90/13148 and EP-A-0 443 861.

[0070]

As for them, at least one of said the electrodes is usually transparent including an electroluminescence layer between cathode and an anode plate. Furthermore, one or more electron injection layers and/or electronic transportation layers can be prepared between an electroluminescence layer and cathode, and/or one or more hole-injection layers and/or electron hole transportation layers can be prepared between an electroluminescence layer and an anode plate. Cathode can be a metal, a metal alloy, for example, calcium, Sr, Ba, Mg, aluminum, and In, or Mg/Ag preferably. An anode plate can be a metal, for example, Au, or can be another matter which carries out behavior like a metal on the transparence substrate which consists of glass or a transparence polymer, for example, an oxide like ITO (indium oxide/tin oxide).

[0071]

At the time of actuation, cathode is set as electronegative potential as compared with an anode plate. an electron -- cathode -- the inside of an electron injection layer / electronic transportation layer -- or it is directly poured in into a luminous layer. coincidence -- an electron hole -- an anode plate -- the inside of a hole-injection layer / electron hole transportation layer -- or it is directly poured in into a luminous layer.

[0072]

The poured-in charge carrier moves in the mutual direction through a barrier layer under the effect of applied voltage. ; which an electron / electron hole pair generates in a luminous layer in the interface between a charge transportation layer and a luminous layer as the result -- these pairs recombine and emit light. The color of luminescence can be changed with the ingredient used as a luminous layer.

[0073]

For example, an electroluminescence device is used in an optoelectronic coupler as a spontaneous light type display component (control lamp), for example, a control lamp, alphabet digital display, monochrome MIKKU or a multi-clo MIKKU matrix display, an indicator, and a electron optics type storage.

[0074]

With this application, in order to explain the technological background of invention, various documents are indicated, for example. Especially all those documents are taken in by this specification as reference.

[0075]

Although an example is hung up and this invention is hereafter explained further to a detail, it does not have the intention of the example concerned limiting this invention.

Composition of a monomer: Preparation of the monomer of a type (I): Preparation of example M1:2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene It prepared like the example 1 of WO 97/05184.

[which isolated the product (84% of yield) as high viscosity thin yellow oily matter by two-times distillation in a short path evaporator -- 100 degrees-C (superfluous bromination -- in order to remove ethylhexyl and Residual DMSO); second distillation:155-degree-C]. [ of 10 first distillation ]  
[ -3mb; ]

[0076]

<sup>1</sup>H NMR(CDC13) : [ppm] delta= 7.54 to 7.43 (m, 6H, and H-aryl); 1.93 (d [ which has Fs. ], 4H, J= 4.0Hz); 1.0 to 0.65 (m, 22H, and H-alkyl); 0.58-0.45 (m, 8H, and H-alkyl).

[0077]

Example M2: Preparation of 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 7-bis-boric acid  
Magnesium (7.58g, 312 millimol) was put in first, and;2 which added a small amount of [ next ] iodine, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene (68.56g, 125 millimol) were melted in desiccation THF300mL in the tap funnel. The solution 30mL was added to magnesium. Considerable generation of heat showed initiation of a reaction. Then, the remainder of bis-bromide was dropped and added into THF in parallel (90 minutes, about 60 degrees C). After the addition was completed, the mixture was flowed back for about 5 hours.

[0078]

In parallel, the trimethyl borate in THF (200mL) (28.6g, 0.27 mols) was put in first, and it cooled to -75 degrees C. In the temperature, the Grignard solution cooled to the room temperature was dropped at a rate at which temperature does not exceed -70 degrees C, and was added slowly. Then, it warmed slowly to the room temperature, agitating the mixture overnight.

[0079]

Iced water 300mL and concentrated-sulfuric-acid 10mL were added to the reaction solution, and the organic phase was isolated preparatively. The organic phase was washed once with water. The combined organic phase was extracted by ethyl-acetate 150mL. After drying the combined organic phase with a sodium sulfate, the mixture was evaporated in the rotation evaporator. The obtained rough product was agitated together with a hexane / ethyl acetate / HCl (aquosity) (200mL/30mL/5mL). When it was made to dry, 45.8g (77%) of bis-boric acid was obtained.

[0080]

The obtained bis-boric acid was rough screw boric acid (various quantity of various anhydrides are included). It was further refined by agitating 3 times by toluene 300mL, respectively.

[0081]

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d6): (NMR signal which became a duplex or it spread greatly by the JIASUTEREOME rhythm) delta=7.87 (m, 2H, H-1), 7.75-7.68 (m, 4H, H-3, H-4), 1.92 (m, 4H, and C-CH2-), 0.85-0.42 (m(br)22H and H-alkyl), 0.40-0.25 (m(br)8H and H-alkyl).

[0082]

Example M3: The bis-glycol 9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-BORONETO Magnesium (6.32g, 0.26 mols) was first put in into THF10mL, a small amount of [ next ] iodine was added, and further 2, 7-dibromo -9, and several drops of 9-screw (2-ethylhexyl) fluorenes were added. Considerable generation of heat showed initiation of a reaction. Then, the remainder (they are 68.56g and 0.125 mols at all) of bis-bromide and THF300mL were dropped and added in parallel. After the addition was completed, the mixture was flowed back for about 5 hours. In addition, the little thing of change [ magnesium ] was clear. In parallel, the trimethyl borate in THF (200mL) (28.6g, 0.27 mols) was put in first, and it cooled to -70 degrees C. In the temperature, the Grignard solution was dropped and it added slowly. Then, it warmed slowly to the room temperature, agitating the mixture overnight.

[0083]

Iced water 300mL and concentrated-sulfuric-acid 10mL were added to the reaction solution, and the organic phase was isolated preparatively. The organic phase was washed with water (neutrality). After making it dry with a sodium sulfate, the mixture was evaporated in the rotation evaporator. The obtained rough product was agitated together with the hexane (500mL). Consequently, rough screw boric acid (various quantity of various anhydrides are included) was obtained.

[0084]

It was directly esterified for (12 hours) by flowing back in toluene together with ethylene glycol and a sulfuric acid in a water separator.

Yield by two processes: 70 - 85%. Purity (NMR) > 98.5% <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):(NMR signal which became duplex or it spread greatly by JIASUTEREOME rhythm)  $\delta$ =7.86 (m, 2H, H-1), 7.79 (m, 2H, H-3) 7.73 (d, 2H, H-4, J= 8Hz), 4.38 (s(br)8H, O-CH<sub>2</sub>), 2.02 (m, 4H, and C-CH<sub>2</sub>-), 0.75 (m(br) 22H and H-alkyl), 0.47 (m(br)8H and H-alkyl).

[0085]

Preparation of the monomer of a type (II): Preparation of example M4:4 and 5-dibromo pyrocatechol BISUIISO butyl ether It prepared like example B5 (b) of WO 98/27136. The superfluous bromine was used only twice. The product was obtained as a solid-state (76%) by carrying out vacuum distillation using a Vigreux column.

[0086]

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.05 (ps-s, 2H, and H-aryl), 3.70 (d, 4H, O-CH<sub>2</sub>, J= 7.5Hz), 2.13 (pseudo-Kokonoe term, 2H, and -CH-, J= 7.5Hz), 1.03 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J= 7.5Hz).

[0087]

Example M5: 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - Preparation of 3, 4, 5, and 6-tetra-phenylbenzene (1) 3, the 4-screw (4-BUROMO phenyl) -2, 5-diphenyl cyclo PENTAJI enone : 4 and 4'-dibromo benzylg [ 46 ] (112 millimol) and 1 and 3-diphenyl acetone 23.7g (112 millimol) was heated in toluene 300mL till the boiling point. When triethylene glycol 250mL was finally added, the unblurred solution was obtained at 120 degrees C. Ethanol benzyl trimethylammonium hydroxide solution (40%) 11.3mL was added, and heating was stopped. The febrile reaction advanced very quickly to altitude. The reaction batch became black. The reaction stopped after 10 minutes. With the rotation evaporator, toluene was removed, at the room temperature, suction filtration of the solid-state which remained was carried out, it was taken out, and the methanol washed repeatedly. When it was made to dry under reduced pressure, 57g (94%) of crystals of tea purple (brown-violet) was obtained. Melting point: 245 degrees C.

[0088]

(2) 1, the 2-screw (4-BUROMO phenyl) -3, 4 and 5, and 6-tetra-phenylbenzene: 3, 4-screw (4-BUROMO phenyl) -2, and 5-diphenyl cyclo PENTAJI enone 81g (150 millimol) and tolan 32g (180 millimol) -- melting benzophenone 300g -- it melted to inside and heated carefully to 320 degrees C (intense emission of CO took place from 260 degrees C during this heating). The batch was cooled after flowing back quietly for about 2 hours, and finally diphenyl ether 100g was added at 80 degrees C. After cooling, suction filtration of the generated crystal (product which has a benzophenone and little tolan) was carried out, and it was taken out, and it is a small amount of toluene, rinsed, and was made to recrystallize [ toluene ] again finally. Under reduced pressure, when it was made to dry at 60 degrees C, 83g (80%) of pure products was obtained.

[0089]

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.02, 6, 68 (AA'BB', 4+4H, Br-phenyl - H), 6.83 (m(br)20H, phenyl - H). Composition of a polymer: Example P1: 2 by Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid and 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetrapod phenylbenzene 10 mol % copolymerization (polymer P1) 2, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorenes 8.78g (16 millimol) and 1, 2-screw (4'-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, and 6-tetra-phenylbenzene 2.77g (4 millimol) and 11.61g (84 millimol) of potassium carbonate were melted in toluene 25mL and water 25mL, and N<sub>2</sub> was made to mix. Under protection gas, 7g (14.6 millimol) and 200mg (PPh<sub>3</sub>) (0.17 millimol) of Pd<sub>4</sub> were added for 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 7-bis-boric acid. The suspension which became muddy in the yellowish brown color was violently agitated at the internal temperature of 87 degrees C under N<sub>2</sub> blanket. In each day, 1g (2.1 millimol) of JI boric acid was added for three days of after that. Toluene 25mL was further added to very viscous mixture three days after. The mixture was refined four days after totaling.

[0090]

The reaction solution was distilled with toluene 150mL, and the solution was agitated together with 2% aqueosity NaCN200mL for 3 hours. Mixture became colorlessness almost completely during this actuation. The batch was moved to the separating funnel under existence of protection gas. The organic phase was washed with water and it was made to precipitate by adding ethanol 500mL.

[0091]

The polymer was melted in 1-hour THF 635mL at 40 degrees C, and was settled using methanol 640mL, and it washed, and was made to dry under reduced pressure (8.13g). It was made to reprecipitate again, suction filtration of the product was carried out, it was taken out from THF 405mL/methanol 400mL, and when it was made to dry until it became fixed weight, 6.94g (43%) of polymers P1 was obtained as a solid-state of thin yellow.

[0092]

<sup>1</sup>H NMR(CDCI<sub>3</sub>) : [ppm]  $\delta$ = 7.9 to 7.3 (m, 6H, and H-fluorene); 7.2 to 6.8 (m, 28H:10, H-phenyl); 2.2 to 1.9 (m, 4H, and C(9)-CH<sub>2</sub>-fluorene); 1.1-0.4 (m, 30H, and H-alkyl-fluorene). The rate of a hexa phenylbenzene unit was determined as ten-mol % by what (the used jib ROMIDO being comparatively alike fairly) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 7.2 to 6.8 ppm (hexa phenylbenzene).

[0093]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=118000g/mol, Mn=61000g/mol.

UV-VIS(film):  $\lambda_{\text{max}}$ =376nmPL(film): $\lambda_{\text{max}}$ =420nm, 445nm Example P2: 2 by the Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid and 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetrapod phenylbenzene 5 mol % copolymerization (polymer P2)

Like an example P1, 2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 8.78g (16 millimol), 1, 2-screw (4'-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetra-phenylbenzene 1.38g (2 millimol), 200mg (0.17 millimol) was made for 11.61g (84 millimol) of potassium carbonate and Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to react with 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 10.05g (21 millimol) (total amount) of 7-bis-boric acid. 12.2g (28.3 millimol, 78%) of polymers P2 was obtained as a yellow solid-state. The rate of; hexa phenylbenzene unit that <sup>1</sup>H NMR is in agreement with the product obtained from the example P1 was determined as five-mol % by what (the used jib ROMIDO being comparatively alike fairly) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 7.2 to 6.8 ppm (hexa phenylbenzene).

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=125000g/mol, Mn=71000g/mol.

[0094]

Example P3: 2 by Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid and 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetrapod phenylbenzene 20 mol % copolymerization (polymer P3)

Like an example P1, 2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 6.58g (12 millimol), 1, 2-screw (4'-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetra-phenylbenzene 5.54g (8 millimol), 200mg (0.17 millimol) was made for 11.61g (84 millimol) of potassium carbonate and Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to react with 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 10.05g (21 millimol) (total amount) of 7-bis-boric acid. 11.3g (27.1 millimol, 67%) of polymers P3 was obtained as a yellow solid-state. The rate of; hexa phenylbenzene unit that <sup>1</sup>H NMR is in agreement with the product obtained from the example P1 was determined as 20-mol % by what (the used jib ROMIDO being comparatively alike fairly) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 7.2 to 6.8 ppm (hexa phenylbenzene).

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=111000g/mol, Mn=65000g/mol.

[0095]

Example P4: 2 by Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid, and SHIBUROMO pyrocatechol BISUIISO butyl ether 10 mol % copolymerization (polymer P4)

2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 8.78g (16 millimol), SHIBUROMO pyrocatechol BISUIISO butyl ether 1.52g (4 millimol), and 11.61g (84 millimol) of potassium carbonate were melted in toluene 40mL, water 25mL, and ethanol 0.5mL, and N<sub>2</sub> was made to mix. Under protection gas, 9.09g (19 millimol) and 350mg (PPh<sub>3</sub>) (0.30 millimol) of Pd<sub>4</sub> were added for 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 7-bis-boric acid. The suspension which became muddy in the yellowish brown color was violently agitated at the internal temperature of 87 degrees C under N<sub>2</sub> blanket. In each day, 240mg (0.5 millimol) of JI boric acid was added for two days of after that. Furthermore, 0.85g of JI boric acid was further added to very viscous mixture two days after. After

heating for one more day, it refined, as the example P1 explained the mixture.

Yield: 4.50g (12.1 millimol, 30%)

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : [ppm] delta= 7.9 to 7.3 (m, 6H, and H-fluorene); 7.1 to 6.8 (m, 2H/10, H-pyrocatechol); 3.9-3.8 (m, 4H/10, OCH<sub>2</sub>-pyrocatechol), 2.2 to 1.9 (m, 4H, and C(9)-CH<sub>2</sub>-fluorene); 1.1-0.4 (an m, 30H, and H-alkyl-fluorene / H-alkyl isobutyl). 4, 5-JIISO butoxy - The rate of 1 and 2-phenylene unit was determined as ten-mol % by what (equivalent to the rate of the used start raw material) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 3.9 to 3.8 ppm (JIISO butoxy - 1, 2-phenylene unit).

[0096]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=96000g/mol, Mn=63000g/mol.

UV-VIS(film): lambda<sub>max</sub>=374nmPL(film):lambda<sub>max</sub>=418nm, 444nm Example P5: 2 by the Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid and 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetrapod phenylbenzene 35 mol % copolymerization (polymer P5)

Like an example P1, 2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 3.2907g (6 millimol), 1, 2-screw (4'-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, and 6-tetra-phenylbenzene 9.695g (14 millimol), 200mg (0.17 millimol) was made for 11.61g (84 millimol) of potassium carbonate and Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to react with the bis-glycol 9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, and 7-bis-BORONETO 10.607g (20 millimol) (total amount). 10.3g (23.5 millimol, 59%) of polymers P5 was obtained as a solid-state of thin yellow.

[0097]

The rate of; hexa phenylbenzene unit that <sup>1</sup>H NMR is in agreement with the product obtained from the example P1 was determined as 35-mol % by what (the used jib ROMIDO being comparatively alike fairly) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 7.2 to 6.8 ppm (hexa phenylbenzene).

[0098]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=56000g/mol, Mn=32000g/mol.

[0099]

Example P6: 2 by Suzuki reaction, 7-dibromo -9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene, 9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-boric acid and 1, 2-screw (4-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, 6-tetrapod phenylbenzene 5 mol % copolymerization (polymer P6)

Like an example P1, 2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 9.872g (18 millimol), 1, 2-screw (4'-BUROMO phenyl) - 3, 4, 5, and 6-tetra-phenylbenzene 1.385g (2 millimol), 11.61g [ of potassium carbonate ] (84 millimol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>200mg (0.17 millimol) was made to react with the bis-glycol 9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, and 7-bis-BORONETO 10.607g (20 millimol) (total amount). 12.1g (30.6 millimol, 76%) of polymers P6 was obtained as a solid-state of thin yellow.

[0100]

The rate of; hexa phenylbenzene unit that <sup>1</sup>H NMR is in agreement with the product obtained from the example P1 was determined as five-mol % by what (the used jib ROMIDO being comparatively alike fairly) is integrated with the signal in 7.9 to 7.3 ppm (fluorene), and 7.2 to 6.8 ppm (hexa phenylbenzene).

[0101]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=65000g/mol, Mn=41000g/mol.

[0102]

comparison example: Example C1: two -- seven - dibromo - nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene -- nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene - two -- seven - bis--- boric acid -- Suzuki -- a polymerization (polymer C1) -- Polly -- two -- seven - [-- nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene --] -- preparation .

[0103]

2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene were reacted with 10.97g (20 millimol), and



11.61g (84 millimol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>350mg (0.30 millimol) were made for potassium carbonate to react like an example P1 with 9 and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2 and 10.4g (21 millimol) (total amount) of 7-bis-boric acid. After making it react for four days, 4.72g (12.1 millimol, 30%) of polymers C1 was obtained as a solid-state of a thin beige color.

[0104]

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : [ppm] delta= 7.9 to 7.3 (m, 6H, and H-aromatic series); 2.15 (br.s, 4H, C(9)-CH<sub>2</sub>); 1.1-0.4 (m, 30H, and H-alkyl).

[0105]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=80000g/mol, Mn=48000g/mol.

UV-VIS(film):lambdamax=376nmPL(film):lambdamax=447nm Example C2: two -- seven - dibromo - nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene -- bis--- a glycol -- nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene - two -- seven - bis--- borate -- Suzuki -- a polymerization (polymer C2) - - Polly -- two -- seven - [-- nine -- nine - a screw (2-ethylhexyl) -- a fluorene --] -- preparation .

[0106]

Indirect desulfurization mind of 2, 7-dibromo -9, and 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene 8.227g (15.00 millimol), a diethylene glycol 9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, 7-bis-BORONETO 7.956g (15.00 millimol), 8.71g (63 millimol) of potassium carbonate, toluene 25mL, and the water 15mL was carried out by letting N<sub>2</sub> pass in the mixture concerned for 30 minutes. Then, 230mg (PPh<sub>3</sub>) (0.2 millimol) of Pd<sub>4</sub> was added under existence of protection gas. The suspension was agitated violently (moderate reflux) at the internal temperature of 87 degrees C under existence of N<sub>2</sub> blanket. Toluene was added further 20 mLs two days after, and also a diethylene glycol 9, 9-screw (2-ethylhexyl) fluorene -2, and 0.20 moreg of 7-bis-BORONETO were added two days after. 4-BUROMO fluorobenzene (and capping) 0.5mL was added 6 more hours after, and the mixture was flowed back for further 3 hours.

[0107]

It refined by [ as the example's P's1 having explained ], and 3.85g (9.9 millimol, 33%) of polymers C2 was obtained as a solid-state of a thin beige color.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : [ppm] delta= 7.9 to 7.3 (m, 6H, and H-aromatic series); 2.15 (br.s, 4H, C(9)-CH<sub>2</sub>); 1.1-0.4 (m, 30H, and H-alkyl).

[0108]

GPC:THF+0.25% oxalic acid; the column sets SDV500, SDV1000, and SDV10000 (PPS), 35 degrees C, UV detection 254 nm:Mw=70000g/mol, Mn=34000g/mol.

UV-VIS(film): lambdamax=376nmPL(film):lambdamax=420nm, 444nm Use of the polymer for an electroluminescence application: All of polymer P1 - P6, and C1 and C2 are easily dissolved into toluene and THF into an organic solvent. For example, a thin film is generable from those solutions with spin coating. Those films show luminescence which wore blueness at the time of UV excitation (366nm).

[0109]

Thus, if the manufactured film is heated at the temperature of 150-degree-C \*\* under long duration (for example, 2 hours) reduced pressure, the clear shift in PL band will be observed by polymers C1 and C2, and :, next a polymer will emit the light which wore green at the time of UV excitation. Furthermore, the luminescence becomes uneven, namely, a marble pattern produces it.

[0110]

By contrast, the luminescent color of polymer P1 - P4 hardly continues changing (shift of less than 20nm).

:C1 by which the same behavior is observed also in EL device, and C2 show green luminescence from the start (lambdamax about 520nm), and polymer P1 - P4 have blue EL (lambdamax about 460nm).

---

[Translation done.]